BERECHNUNG RELATIVISTISCHER WELLENFUNKTIONEN VON ATOMAREN UND MOLEKULAREN SYSTEMEN MIT DER QUADRIERTEN DIRAC-GLEICHUNG

HOLGER WALLMEIER

Bochum 1981

Berechnung relativistischer Wellenfunktionen von atomaren und molekularen Systemen mit der quadrierten Dirac-Gleichung

Dissertation
zur Erlangung des Grades
eines Doktors der Naturwissenschaften
der Abteilung für Chemie
an der Ruhr-Universität Bochum

vorgelegt von
Holger Wallmeier
aus Wanne-Eickel

Bochum 1981

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

1. Gutachter: Prof. Dr. W. Kutzelnigg

2. Gutachter: Prof. Dr. V. Staemmler

Tag der mündlichen Prüfung: 12. 5. 1981

Meinem verehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. W. Kutzelnigg, danke ich für die Förderung dieser Arbeit mit vielen wertvollen Ratschlägen.

Weiterhin gilt mein Dank Herrn Prof. Dr. V. Staemmler und Herrn PD Dr. H. Kollmar für manche nützliche Diskussion.

Allen Mitarbeitern des Lehrstuhls für Theoretische Chemie an der Ruhr-Universität Bochum, insbesondere Herrn Dr. M. Schindler, danke ich für die Unterstützung bei den Rechnungen zu dieser Arbeit.

Die Rechnungen wurden auf dem Telefunken-Rechner TR440 des Rechenzentrums der Ruhr-Universität sowie auf dem Interdata 8/32-Rechner des Lehrstuhls für Theoretische Chemie durchgeführt.

Inhaltsverzeichnis

Einleitung	1
I. Die Größenordnung relativistischer Effekte	6
I.1 Relativistische Effekte bei Atomen	6
I.2 Relativistische Effekte bei Molekülen	15
II. Grundlagen	21
II.1 Die Grundgleichungen der relativistischen Quantenmechanik für Elektronen	21
II.2 Exakte Lösungen der Dirac-Gleichung	26
II.3 Nichtrelativistische Reduktionen	30
II.4 Bemerkung zur Anwendung der reduzierten Gleichungen	36
II.5 Relativistische selbstkonsistente Verfahren	38
III. Die Algebraisierung des Dirac-Operators	44
III.1 Matrixdarstellung des Dirac-Opreators	44
III.2 Modifizierungen der Dirac-Gleichung	48
IV. Die quadrierte Dirac-Gleichung	52
IV.1 Die Terme der quadrierten Dirac-Gleichung	52
IV.2 Die quadrierte Dirac-Gleichung im Mehrelektronenfall	57
IV.3 Matrixdarstellung des Operators Ω	59
IV.4 Matrixdarstellung von Ω im Hartree-Fock-Schema	61
IV.5 Relativistisches SCF-Programm auf der Basis von Ω	62
V. Anwendungen der quadrierten Dirac-Gleichung	67

V.1 Konstruktion von Basen für Ω 67

V.2 Einelektronenatome 69

V.3 Das H_2^+-Molekül 92

V.4 Zweielektronenatome 109

V.5 Li- und Be-Atom 116

V.6 Das H_2-Molekül 127

VI. Schlußbemerkung 134

Anhang A

Erwartungswerte für ein Dirac-Teilchen im Coulombfeld 136

Anhang B

Virialsätze 146

Anhang C

Berechnung der Basisintegrale 149

Anhang D

Der Elektronenwechselwirkungsoperator in der Formulierung mit vierkomponentigen Spinoren 168

Anhang E

Verwendete Einheiten 173

Literaturverzeichnis 174

Einleitung

Bei quantenchemischen Untersuchungen war es bisher üblich, Atome und Moleküle nichtrelativistisch zu beschreiben. Die Ausdehnung der Untersuchungen auf Systeme mit immer schwereren Atomen einerseits, sowie die Verfeinerung der angewandten Methoden andererseits, ließ jedoch im Vergleich mit dem Experiment die Notwendigkeit relativistischer Beschreibungen erkennen /1,2/.

Die Aussagen relativistischer Modelle über atomare und molekulare Systeme unterscheiden sich sowohl qualitativ als auch quantitativ von den Aussagen nichtrelativistischer Modelle. Bei den qualitativen Unterschieden handelt es sich um zusätzliche Aufspaltungen von Energieniveaus, die normalerweise experimentell beobachtet werden können. Dagegen sind die quantitativen Unterschiede nicht experimentell zugänglich, da es in der Natur keine nichtrelativistischen Objekte gibt. Man bezeichnet die erwähnten Unterschiede meist als relativistische Effekte.

Die zur Untersuchung dieser Effekte notwendigen relativistischen Modelle von atomaren und molekularen Systemen gehen von der Dirac-Gleichung (siehe Kap. II) aus, bzw., bei Mehrelktronensystemen, von deren feldtheoretischer Verallgemeinerung in Form der relativistischen Quantenelektrodynamik. Da sich die relativistischen Feldgleichungen für praktische Anwendungen nicht eignen (sie basieren auf einer nicht konvergenten Entwicklung), sind Näherungen unumgänglich. Zum besseren Verständnis der Näherungen ist es nützlich, die relativistischen Effekte etwas genauer zu analysieren.

Relativistische Effekte haben drei Hauptursachen. Es handelt sich dabei um

1. die endliche Lichtgeschwindigkeit,
2. den Spin,
3. die Quantisierung des elektromagnetischen Feldes.

Die Lichtgeschwindigkeit und der Spin werden in der Dirac-Gleichung berücksichtigt. Will man darüberhinaus die Quantisierung des elektromagnetischen Feldes erfassen, braucht man die Quantenelektrodynamik.

Aus der endlichen Lichtgeschwindigkeit ergibt sich in der nichtquantisierten Mechanik die sogenannte Geschwindigkeitsabhängigkeit der Masse. Ein analoger Effekt existiert auch bei Elektronen und führt zu einer räumlichen Kontraktion der Wellenfunktionen, sowie zu einer Absenkung der elektronischen Energieniveaus in Atomen und Molekülen. Diese Effekte werden desweiteren als Effekte des Typs 1 bezeichnet. Sie sind natürlich auch bei den Atomkernen (Molekülschwingungen, Streuung) vorhanden, jedoch spielen sie dort kaum eine Rolle, da die Kerne sich meist mit sehr viel geringeren Geschwindigkeiten als die Elektronen bewegen.

Alle Effekte, die sich aus dem Spin ergeben, werden zum Typ 2 gezählt. Seine Existenz läßt sich nicht aus klassischen Ansätzen ableiten. Andererseits ist es nicht möglich, Quantenmechanik und spezielle Relativitätstheorie für materieartige Teilchen (nichtverschwindende Ruhemasse) in einer skalaren Theorie (einkomponentige Wellenfunktion) zu kombinieren. Insbesondere sind die Forderungen der Quantenmechanik nach Gültigkeit des Superpositionsprinzips und einer positiv definiten Wahrscheinlichkeitsdichte in Form des Betragsquadrates der Wellenfunktion, nur mit einer Theorie, die linear in der Zeitableitung der Wellenfunktion ist, zu erfüllen. Verknüpft man dies mit

der Forderung der speziellen Relativitätstheorie nach Kovarianz bezüglich der Lorentz-Transformationen (bzw. der Gruppe SL(2) bei Quantenmechanischer Formulierung), dann zeigt sich, daß die Wellenfunktion mehrkomponentig sein muß. All diesen Forderungen wird die Dirac-Gleichung für ein einzelnes Elektron gerecht.

Der Spin, der sich in der mehrkomponentigen Wellenfunktion manifestiert, garantiert die Materieeigenschaften der beschriebenen Teilchen (Fermionen), insbesondere die Extensivität der Energie und die Stabilität der Materie selbst /3/.

Darüberhinaus ist der Spin die Ursache für die Feinstruktur der Elektronenspektren von Atomen. Die Feinstruktur ergibt sich aus der Kopplung des Spins mit dem Bahnmoment des eigenen Elektrons (Spin-Bahn-Wechselwirkung), sowie auch mit den Bahnmomenten anderer Elektronen (Spin-other-orbit-Wechselwirkung). Die Kopplungen lassen sich durch äußere Felder beeinflussen (Zeemaneffekt, Starkeffekt).

Die Wechselwirkung von Spins untereinander führt zu schwächeren Effekten. Zu den bekanntesten Beispielen gehört die Kopplung von Kern- und Elektronenspins in Form der magnetischen Hyperfeinstruktur der Elektronenspektren.

Die dritte Ursache für relativistische Effekte ist die Feldquantisierung. Nur über die Kopplung an das quantisierte elektromagnetische Feld (Vakuum) ist es möglich, die Wechselwirkung zwischen geladenen Fermionen relativistisch konsistent zu formulieren.

In der Betrachtungsweise der Feldquantisierung wird die Wechselwirkung eines Teilchens mit dem umgebenden Feld

durch den Austausch (Absorption und Emission) von Feldquanten mit dem Feld dargestellt. Beim elektromagnetischen Feld sind die ausgetauschten Quanten Photonen. Die Wechselwirkung wird damit als Streuprozeß im verallgemeinerten Sinne aufgefaßt. Bei der Anwesenheit mehrerer Teilchen finden dementsprechend Streuprozesse an Feldern statt, die von anderen Teilchen erzeugt werden. Es kommt dadurch auch zum Austausch von Photonen unter den Teilchen selbst.

Die Effekte, die sich aus der Feldquantisierung ergeben (Typ 3-Effekte), werden wegen der Beteiligung der Photonen auch als Strahlungskorrekturen bezeichnet. Das einfachste Beispiel bei einem Atom ist der sogenannte Lamb-shift. Es handelt sich dabei um eine geringfügige Anhebung der Elektronenniveaus als Folge der Kopplung an das elktromagnetische Feld (Vakuumfluktuationen) unter dem Einfluß des Kernfeldes. Für s-artige Zustände, die eine größere Aufenthaltsvahrscheinlichkeit in Kernnähe haben als Zustände mit höherem Drehimpuls, ist der Effekt am stärksten. Schon beim H-Atom führt dies zu beobachtbaren Aufspaltungen zwischen s- und p-Niveaus einer gegebenen Hauptquantenzahl.

Die Streuung an zeitlich veränderlichen Feldern, wozu auch die Teilchen-Teilchen-Wechselwirkung gehört, führt zu sogenannten Retardierungen. Letztere sind eine Folge der endlichen Ausbreitungsgeschwindigkeit (Lichtgeschwindigkeit) der Felder. Es handelt sich also um einen Typ 1-Effekt bei der Teilch-Teilchen-Wechselwirkung.

Wie bereits angedeutet, kann die Feldquantisierung nicht als praktisch anwendbare Theorie formuliert werden. Es besteht lediglich die Möglichkeit, störungstheoretisch vorzugehen. Auf diese Weise lassen sich jedoch Nähe-

rungsansätze für eine relativistische Beschreibung von Mehrelektronensystemen ableiten. Ein wichtiges Beispiel dafür ist die Breit-Gleichung (siehe Kap. II).

Die bisherigen theoretischen Untersuchungen auf dem Gebiet der relativistischen Effekte beziehen sich überwiegend auf Atome. Es ist dabei im Laufe der letzten zehn Jahre ein beachtlicher Standard erreicht worden. Relativistische "ab-initio"-Rechnungen auf dem Hartree-Fock-Niveau (siehe Kap. II, Abschn. 5) sind heute für alle Atome des Periodensystems möglich /4/.

Bei Molekülen befinden sich die Untersuchungen dagegen noch in den Anfängen. Die Schwierigkeiten sind hier bedeutend größer als bei Atomen. Die geringere Symmetrie der Moleküle macht eine algebraische Behandlung (Entwicklung nach einer vorgegebenen Basis) notwendig. Im Gegensatz zur nichtrelativistischen Beschreibung durch die Schrödinger-Gleichung, für die ein Variationsprinzip gilt, führt das Fehlen jeglicher Schranken für die Eigenwerte des Dirac-Operators sehr leicht zu unphysikalischen Ergebnissen bei der Algebraisierung (siehe Kap. III).

Das Ziel der vorliegenden Arbeit ist es, zu zeigen, daß die quadrierte Dirac-Gleichung, deren Eigenwerte nach unten beschränkt sind, ähnlich gut für Variationsverfahren geeignet ist wie die Schrödinger-Gleichung, und damit zumindest bei Molekülen der originalen Dirac-Gleichung überlegen ist.

I. Die Größenordnung relativistischer Effekte

In der vorliegenden Arbeit werden nur solche relativistischen Effekte berücksichtigt, die die Elektronenstuktur von Atomen und Molekülen betreffen. Es werden keine relativistischen Effekte bei Atomkernen betrachtet, sondern nur die Einflüsse auf Elektronen, und die daraus folgenden Veränderungen in Atomen und Molekülen.

I.1 Relativistische Effekte bei Atomen

Für Elektronen sind die relativistischen Effekte abhängig von der Stärke des Feldes, in dem sie sich befinden. Für das Coulombfeld von Einelektronenatomen kann man zeigen, daß die Effekte der Typen 1 und 2 proportional zu Z^4 sind, wobei Z die Kernladungszahl ist (siehe Anhang A). Demnach sind beim H-Atom die geringsten und bei den größten heute bekannten Elementen die stärksten Effekte zu erwarten.

Betrachtet man als Modell für das H-Atom ein Elektron im Coulombfeld einer einfach positiven Ladung, dann kann man die elektronische Energie sowohl relativistisch (für die Effekte der Typen 1 und 2) als auch nichtrelativistisch exakt berechnen. Dieses Modell, das mit der Dirac-Gleichung beschrieben werden kann, ist natürlich auch für Z>1 (H-ähnliche Ionen) anwendbar, solange der Einfluß der räumlichen Ausdehnung des Kerns von geringerer Größenordnung als die relativistischen Effekte ist. Dies ist bis etwa Z=80 erfüllt.

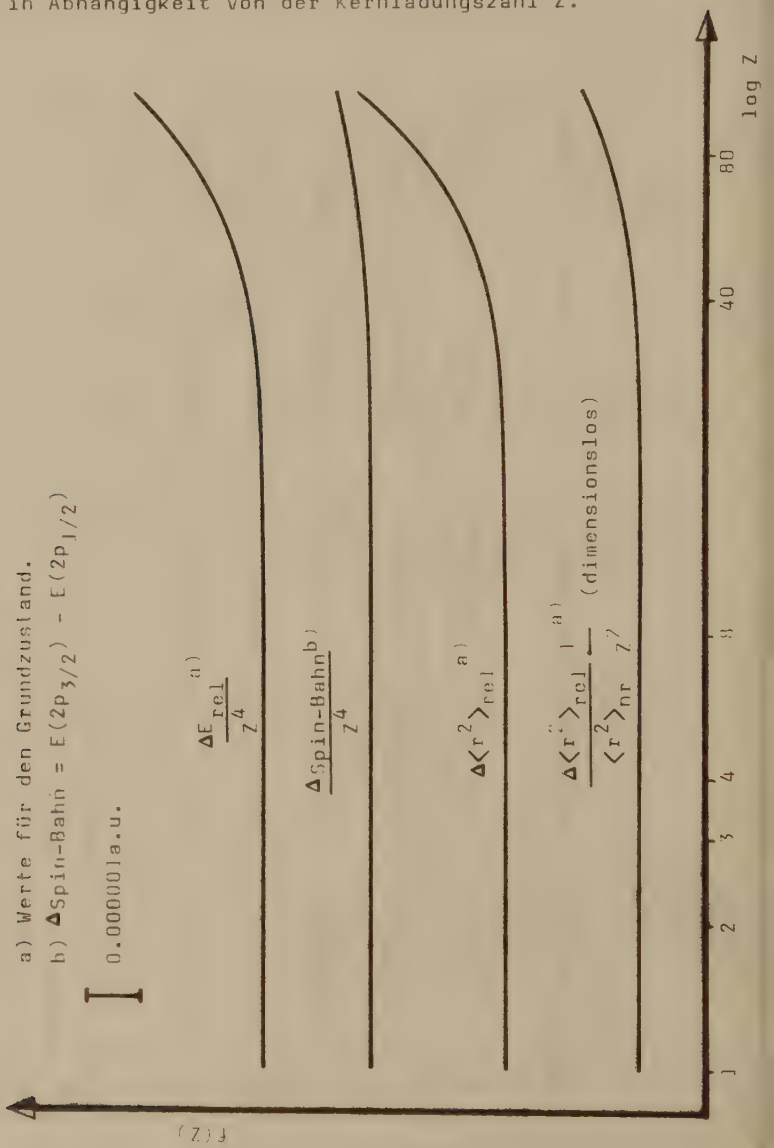
in Tabelle 1 sind für einige Einelektronenatome die nichtrelativistischen Energien des Grundzustandes ($E_{n\,r}$) sowie deren relativistische Absenkung (ΔE_{rel}) auf der Basis des vorstehend beschriebenen Modells angegeben. Sie wurden aus exakten Lösungen der Dirac-Glei-

Tabelle 1 Relativistische Effekte der Typen 1 und 2 bei Einelektronenatomen

Z	$E_{nr}^{a,c)}$	$E_{rel}^{a,c)}$	Spin-Bahn Aufspaltung$^{b,c)}$	$\langle r^2\rangle_{nr}^{a,d)}$	$\Delta\langle r^2\rangle_{rel}^{a,d,e)}$
1	-0.5000000	-0.0000067	0.0000017	3.00000000	-0.00011316
8	-32.00000	-0.02731	0.006839	0.04687500	-0.00011317
40	-800.0000	-17.8075	4.5006	0.00187500	-0.00011347
80	-3200.000	-332.192	87.0403	0.00046875	-0.00011480

a) Werte für den Grundzustand.
b) Angegeben ist $E(2p_{3/2}) - E(2p_{1/2})$.
c) In a.u. (Hartree, siehe Anhang E).
d) In a_o (Bohr , " ").
e) $\Delta\langle r^2\rangle_{rel} = \langle r^2\rangle_{rel} - \langle r^2\rangle_{nr}$

Abbildung 1 Relativistische Effekte bei Einelektronenatomen in Abhängigkeit von der Kernladungszahl Z.



chung (siehe Kap. II, Abschn. 2) berechnet. Es gilt:

$$\Delta E_{rel} = E_{rel} - E_{nr} \qquad (1.1)$$

wobei E_{nr} aus der Schrödinger-Gleichung stammt.

Ferner sind die Erwartungswerte von r^2 und deren relativistische Korrekturen als Maß für die Kontraktion der Wellenfunktionen angegeben (siehe Anhang A). Überraschenderweise ist der relativistische Effekt bei $\langle r^2 \rangle$ so gut wie unabhängig von Z. Da jedoch $\langle r^2 \rangle_{nr} = 3/Z^2$ (siehe Anhang A), also mit Z^2 abnimmt, ist es sinnvoller, die relative Veränderung

$$\frac{\Delta\langle r^2 \rangle_{rel}}{\langle r^2 \rangle_{nr}}$$

zu betrachten, wobei sich eine deutliche Z^2-Abhängigkeit ergibt (Abb. 1).

Demgegenüber verhalten sich ΔE_{rel} und die Spin-Bahn-Aufspaltung zur Hauptquantenzahl 2 "typisch relativistisch". Der Anstieg bei großen Z stammt von Termen höherer Ordnung als Z^4 (Z^6, Z^8, usw.).

Tabelle 2 gibt einen Überblick über die relativistischen Effekte beim Hg-Atom. Im Teil a) sind die Orbitalenergien aus relativistischen und nichtrelativistischen SCF-Rechnungen experimentellen Ionisierungspotentialen gegenübergestellt. ein solcher Vergleich setzt an sich die Gültigkeit von Koopmans Theorem voraus. Man kann daher die experimentellen Daten nur zur Beurteilung der Größenordnung heranziehen, denn sie enthalten gegenüber den Orbitalenergien noch die Auswirkungen von Relaxationsprozessen in der Elektronenhülle.

Dies gilt insbesondere auch für die relativistischen

Tabelle 2 Relativistische Effekte beim Hg-Atom[1)]

a) Orbitalenergien (alle Angaben in a.u.)

Orbital	Orbitalenergien (neg.) nr	rel	Auf-spaltung	IP[2)]	Auf-spaltung
$1s_{1/2}$	2778.7	3074.2		3060.9	
$2s_{1/2}$	470.73	550.25		546.8	
$2p_{1/2}$	452.18	526.85	71.69	523.5	71.0
$2p_{3/2}$		455.16		452.47	
$3s_{1/2}$	113.14	133.11		131.25	
$3p_{1/2}$	104.34	122.64	16.09	120.95	15.8
$3p_{3/2}$		106.55		105.2	
$3d_{3/2}$	88.145	89.437	3.417	88.2	3.5
$3d_{5/2}$		86.020		84.7	
$4s_{1/2}$	25.574	30.648		29.7	
$4p_{1/2}$	21.699	26.124	3.935	25.3	3.7
$4p_{3/2}$		22.189		21.6	
$4d_{3/2}$	14.610	14.797	0.744	14.2	0.8
$4d_{5/2}$		14.053		13.4	
$4f_{5/2}$	5.0123	4.4729	0.1612	-	
$4f_{7/2}$		4.3117		-	
$5s_{1/2}$	4.1821	5.1031		4.6	
$5p_{1/2}$	2.8509	3.5379	0.6959	3.4	0.8
$5p_{3/2}$		2.8420		2.6	
$5d_{3/2}$	0.71420	0.65007	0.07542	0.5	
$5d_{5/2}$		0.57465		-	
$6s_{1/2}$	0.26105	0.32804		0.3841	

1) Die berechneten Zahlenwerte der Tabellen 2a) und 2b) stammen aus Ref. 4.

2) Experimentelle Ionisierungsenergien, entnommen aus Ref. 8.

Tabelle 2 Relativistische Effekte beim Hg-Atom
b) Erwartungswerte von r^2 (alle Angaben in a_o).

Orbital	$\langle r^2 \rangle_{nr}$	$\Delta\langle r^2 \rangle_{rel}$
$1s_{1/2}$	0.00048	-0.00010
$2s_{1/2}$	0.00743	-0.00169
$2p_{1/2}$	0.00549	-0.00143
$2p_{3/2}$		-0.00024
$3s_{1/2}$	0.04577	-0.00865
$3p_{1/2}$	0.04221	-0.00830
$3p_{3/2}$		-0.00197
$3d_{3/2}$	0.03256	-0.00165
$3d_{5/2}$		-0.00008
$4s_{1/2}$	0.21718	-0.03742
$4p_{1/2}$	0.22281	-0.03742
$4p_{3/2}$		-0.03931
$4d_{3/2}$	0.23364	-0.00832
$4d_{5/2}$		-0.00271
$4f_{5/2}$	0.26337	-0.00994
$4f_{7/2}$		0.01732
$5s_{1/2}$	1.1429	-0.20325
$5p_{1/2}$	1.3552	-0.25329
$5p_{3/2}$		-0.03666
$5d_{3/2}$	2.4098	0.00940
$5d_{5/2}$		0.25465
$6s_{1/2}$	12.799	-3.4463

Effekte. Bei ihnen besteht jedoch für den Vergleich mit den experimentellen Daten noch die zusätzliche Einschränkung, daß in der relativistischen Rechnung nur relativistische Einteilcheneffekte erfaßt worden sind, obwohl es sich um eine Mehrelektronenrechnung (DHF-Rechnung, siehe Kap. II, Abschn. 5) handelt. Die Problematik läßt sich am besten verdeutlichen an der Beziehung zwischen der Spin-Bahn-Aufspaltung im theoretischen Modell und der entsprechenden experimentellen Aufspaltung (sie soll zur Unterscheidung Feinstrukturaufspaltung heißen), die man aus Photoelektronen- oder ähnlichen Ionisierungsspektren erhält.

Im theoretischen Modell ist die Spin-Bahn-Aufspaltung, bzw. die ihr zugrundeliegende Spin-Bahn-Kopplung, zunächst ein reiner Einteilcheneffekt, der im SCF-Schema über die Gesamtdichte von den übrigen Elektronen modifiziert wird. Da die Dichte selbst auch durch relativistische Effekte (z.B. des Typs 1) beeinflußt wird, machen sich zusätzlich relativistische Effekte anderer Elektronen und damit auch relativistische Effekte in der Elektronenwechselwirkung bemerkbar. Diese Effekte dürfen jedoch nicht verwechselt werden mit der Spin-other-orbit- und der Spin-Spin-Kopplung sowie den Strahlungskorrekturen zur Elektronenwechselwirkung, die ihrerseits reine Mehrteilcheneffekte sind, und selbstverständlich bei experimentell bestimmten Aufspaltungen mitwirken. Die Spin-Bahn-Aufspaltung ist zwar der größte, nicht aber der einzige Beitrag zur Feinstrukturaufspaltung. Die Vernachlässigung der relativistischen Mehrteilcheneffekte bedeutet dabei den Verzicht auf eine vollständig kovariante Beschreibung.

Im Teil b) der Tabelle 2 ist der Einfluß der relativistischen Effekte der Typen 1 und 2 auf die Radialfunktionen der Orbitale des Hg-Atoms zu sehen.

Man sieht in den Tabellen 2, daß die Einelektronenniveaus im allgemeinen durch die relativistischen Effekte abgesenkt, und die Orbitale kontrahiert werden. Die $4d_{5/2}$-, $5p_{3/2}$-, $5d_{3/2}$-, $5d_{5/2}$-, $4f_{5/2}$- und $4f_{7/2}$-Niveaus werden jedoch angehoben und die entsprechenden Orbitale expandiert. Es handelt sich dabei um einen indirekten Effekt, der sich aus der Abschirmwirkung von Niveaus ergibt, die eine größere Aufenthaltswahrscheinlichkeit in Kernnähe haben.

Die Hyperfeinaufspaltung ist für ^{2}S-Zustände am größten. Man findet beim H-Atom experimentell 2.159×10^{-7}a.u. /5/. Im wesentlichen das gleiche Ergebnis erhält man bei einer störungstheoretischen Rechnung /6/. Für einen Kern mit Z=80 und der Massenzahl 199 errechnet man eine Aufspaltung des 1s-Niveaus von 0,0399a.u. (Einelektronensystem).

Ein reales Atom mit einem ^{2}S-Grundzustand ist das Cs-Atom ($6s^1$-Konfiguration, Z=55, Massenzahl=133). Experimentell beobachtet man eine Hyperfeinaufspaltung von 1.397×10^{-6}a.u. /7/. Berechnet wurde ein Wert von 1.023×10^{-6}a.u. /8/. Das entsprechende Einelektronensystem (1s) hätte eine Aufspaltung von 5.887×10^{-3}a.u.

Über Strahlungskorrekturen gibt es wenig experimentelle Daten. Bei verschiedenen Einelektronenatomen wurde der Lamb-shift gemessen. Tabelle 3 enthält einige Beispiele.

Die bisher aufgeführten Daten zeigen, daß bei Atomen die relativistischen Effekte der Typen 1 und 2 mindestens eine Größenordnung wichtiger sind als die Strahlungskorrekturen. Die Hyperfeinaufspaltung, die eigentlich zum Typ 2 gehört, ist in ihrer Größe eher mit den Strahlungskorrekturen vergleichbar.

Tabelle 3 Lamb-shift für einige Einelektronenatome. Alle Angaben in a.u. Die Zahlenwerte sind entnommen aus:
H.J. Andrä in: Progress in Atomic Spectroscopy, Part B, W. Hanle, H. Kleinpoppen (Hrsg.), Plenum Press, London 1979.

Z	$E(2s_{1/2}) - E(2p_{1/2})$ berechnet	gemessen
1	1.6078×10^{-7}	1.6078×10^{-7}
2	2.1344×10^{-6}	2.1348×10^{-6}
3	9.535×10^{-6}	9.539×10^{-6}
6	1.188×10^{-4}	1.186×10^{-4}
8	3.338×10^{-4}	3.348×10^{-4}
10	7.388×10^{-4}	-
20	8.377×10^{-3}	-
30	0.0339	-
40	0.091	-

I.2 Relativistische Effekte bei Molekülen

Bei Molekülen ist die Bestimmung relativistischer Effekte etwas problematischer. Es gilt zwar für die einzelnen Effekte im Prinzip das gleiche wie bei Atomen, jedoch ist es schwieriger, brauchbare Vergleichswerte aus theoretischen Modellen zu bekommen. Die Modelle sind wegen der geringeren Symmetrie komplizierter und nur mit Hilfe von zusätzlichen Näherungen zu behandeln. So kann man zum Beispiel das H_2^+ als einfachstes Molekül nicht einmal in der Weise exakt berechnen, in der das beim H-Atom (ein Elektron in einem Coulombpotential) noch möglich ist. Die Bestimmung der relativistischen Effekte ist deshalb mit größeren Unsicherheiten als bei Atomen behaftet.

Als Folge der geringeren Symmetrie treten bei Molekülen einige zusätzliche Effekte auf. Beim Typ 1 zum Beispiel führt die Geschwindigkeits-Massenkorrektur zu einer Verkürzung der Kernabstände /9/, und zusammen mit der Absenkung der Einelektronenniveaus vielfach zu einer etwas höheren Bindungsfestigkeit. Beim H_2^+ wurde eine Verkürzung der H-H-Bindung von $3\times10^{-5}a_o$ /10/ berechnet. Damit wäre die Bindung 0.0015% kürzer als im nichtrelativistischen Fall. Bei Molekülen, die ein sehr großes Atom enthalten, wie zum Beispiel AuH, fand man eine Verkürzung zwischen 5% und 10% /11/. Aus den derzeit bekannten theoretischen Ergebnissen wurde für den Prozentsatz der Bindungsverkürzung von Hydriden folgende Faustformel aufgestellt /12/:

$$\Delta = 100\frac{R_e(nr)-R_e(rel)}{R_e(nr)} = 8.5\times10^{-4}\cdot Z^2$$

In Tabelle 4 sind für einige Moleküle berechnete nichtrelativistische Gesamtenergien, deren relativistische

Tabelle 4 Relativistische Beiträge zu Gesamt- und Bindungsenergien einiger Hydride. Alle Angaben in a.u.

Molekül	Gesamtenergie nr	relativistische Korrektur	Bindungsenergie nr[b]	relativistische Korrektur[c]	Bindungsenergie experimentell[a]
BH	-25.012	-0.008	-	-	0.134
AlH	-242.139	-0.454	0.126	0.001	0.116
GaH	-1923.527	-19.313	0.116	0.007	-
InH	-5740.422	-140.403	0.106	0.014	0.095
TlH	-18962.073	-1318.301	0.147	-0.043	0.083
	berechnete Werte[a]				

a) Alle Werte stammen aus Ref. 58. Es handelt sich dabei um DHF-Einzentrenrechnungen.

b) Die Bindungsenergien wurden aus berechneten Kraftkonstanten ermittelt, da der direkte Vergleich mit den getrennten Atomen als Folge der Einzentrenentwicklung keine Bindung ergibt.

c) Die relativistischen Korrekturen der Bindungsenergie bedeuten eine Verstärkung der Bindung bei positivem Vorzeichen, eine Schwächung bei negativem Vorzeichen.

Korrekturen sowie berechnete und experimentelle Bindungsenergien angegeben. Die berechneten Werte sind, da es sich um Einzentrenansätze handelt, etwas unsicher. Es wird vermutet, daß die relativistische Schwächung der Hydridbindungen von p-Orbitalen der Valenzschale großer Atome (Tl) ein relativistischer Hybridisierungseffekt ist /13/, was jedoch nicht allgemein akzeptiert wird /14/.

Der wichtigste Typ 2-Effekt ist auch bei Molekülen die Feinstruktur-, bzw. Spin-Bahn-Aufspaltung. Sie ist meist etwas schwächer als in den beteiligten Atomen selbst. In Tabelle 5 sind dazu einige Beispiele aufgeführt. Die berechneten Werte der Moleküle sind störungstheoretisch bestimmt worden.

Die Hyperfeinstruktur bei Molekülen ist ein wesentlich komplexeres Phänomen als bei Atomen /15/. Die Kopplung eines ungepaarten Elektronenspins mit den Spins der verschiedenen Atomkerne des Moleküls spielt in den Elektronenspektren nur eine sehr kleine Rolle /16/. Die Hyperfeinstruktur beruht hier im wesentlichen auf nichtrelativistischen Phänomenen wie zum Beispiel dem Quadrupolmoment der Kerne oder dem Magnetfeld, welches durch die Rotation des Moleküls entsteht. Die ESR-Spektroskopie erlaubt es jedoch, den Elektronenspin-Kernspin-Anteil der Hyperfeinstruktur bei Molekülradikalen zu bestimmen. Tabelle 6 gibt dazu einen Überblick. Der Vergleich mit den atomaren Daten (siehe Seite 13) deutet an, daß die Hyperfeinwechselwirkung in Molekülen ein bis zwei Größenordnungen geringer als bei freien Atomen ist.

Strahlungskorrekturen sind bei Molekülen bisher nur sehr selten bestimmt worden. Experimentelle Daten, etwa über den Lamb-shift, liegen bisher nicht vor. Der Grund dafür ist offenbar der, daß kein Beispiel bekannt ist,

Tabelle 5 Beispiele für die Feinstruktur- bzw. Spin-Bahn-Aufspaltung bei einfachen Molekülen. Alle Angaben in a.u.

Molekül	Orbital	Aufspaltung berechnet	Aufspaltung gemessen	Atom	Orbital	Aufspaltung berechnet	Aufspaltung gemessen
BeH	1π	8.0×10^{-6} a)	9.8×10^{-6} b)	Be	2p		10.7×10^{-6} c)
NH^+	1π	0.00038 a)	0.00036 b)	N^+	2p		0.00037 c)
FH^+	1π	0.00129 a)	0.00139 b)	F^+	2p		-0.00156 c)
				F	2p		-0.00184 g)
AgCl	7π		0.0022 d)	Cl	3p	0.00519 f)	-0.00401 c)
AgBr	9π		0.0096 d)	Br	4p	0.02063 f)	-0.01679 c)
AgJ	11π		0.017 d)	J	5p	0.04186 f)	-0.03464 c)
				Ag	4d	0.02448 f)	
				Ag	5p		0.00420 c)
HBr	4π	0.0121 e)	0.0121 e)				
Br_2	$4\pi_u$	0.0132 e)	0.0125 e)				
HJ	6π	0.0243 e)	0.0246 e)				
J_2	$6\pi_u$	0.0272 e)	0.0290 e)				

a) P.W. Abegg, Mol. Phys. 30, 579-596 (1975). b) Aus der Zusammenstellung in (a).
c) C.E. Moore, Atomic Energie Levels, National Bureau of Standards, Washington 1949.
d) J. Berkowitz, C.H. Batson, G.L. Goodman, J. Chem. Phys. 72, 5829-5837 (1980).
e) R. Manne, K. Wittel, B.S. Mohanty, Mol. Phys. 29, 485-500 (1975).
f) Aus Ref. 4.

Tabelle 6 Hyperfeinaufspaltung einiger Molekülradikale[a)]

Radikal	Kern	Kernspin	Aufspaltung[b)]
CH_3	^{1}H	1/2	2.4×10^{-9}
	^{13}C	1/2	4.4×10^{-9}
N_2^-	^{14}N	1	2.8×10^{-9}
XeF	^{129}Xe	1/2	1.7×10^{-7}
	^{19}F	1/2	1.3×10^{-7}
HPO_2^-	^{31}P	1/2	1.5×10^{-7}
	^{1}H	1/2	2.4×10^{-8}

a) A. Carrington, A.D. McLachlan, Introduction to Magnetic Resonance, Harper and Row, New York 1969.

b) In a.u.

bei dem in einem Molekül durch Strahlungskorrekturen eine Entartung aufgehoben wird. Theoretisch sind die Strahlungskorrekturen bisher ebenfalls nur bei Atomen bestimmt worden.

Es scheint ganz allgemein zu gelten, daß die relativistischen Effekte in Molekülen schächer als in den getrennten Atomen sind. Wodurch dies hervorgerufen wird, und in wieweit es von der Art der chemischen Bindung abhängt, ist derzeit noch nicht eindeutig geklärt.

Die wichtigsten relativistischen Effekte sind zweifellos die der Typen 1 und 2. Bei den Rechnungen an Atomen und Molekülen zur vorliegenden Arbeit sind ausschließlich diese Effekte berücksichtigt worden. Die Hyperfeinwechselwirkung wurde ebenfalls ausgeklammert,da sie kein rein elektronischer Effekt ist.

II. Grundlagen

II.1 Die Grundgleichungen der relativistischen Quantenmechanik für Elektronen

Bei theoretischen Untersuchungen an atomaren und molekularen Systemen, bei denen relativistische Effekte berücksichtigt werden, geht man im allgemeinen von der Dirac-Gleichung aus. Diese Gleichung beschreibt die Zustände von Teilchen mit Spin 1/2 (Fermionen) und nichtverschwindender Ruhemasse, insbesondere also Elektronen. Sie vereinigt für den Fall eines einzelnen Teilchens Quantenmechanik und spezielle Relativitätstheorie in konsistenter Weise. Die Gleichung lautet:

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\Psi = \left[c\vec{\alpha}(\vec{p}-\frac{e}{c}\vec{A})+e\phi+\beta mc^2\right]\Psi = D\Psi \qquad (2.1)$$

Hierbei ist c die Lichtgeschwindigkeit im Vakuum, e die Ladung, m die Masse des Teilchens, ϕ das skalare und $\vec{A}$ das Vektorpotential sowie $\vec{p}$ der Impulsoperator. Ferner ist

$$\beta = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \qquad (2.2)$$

und $\vec{\alpha}$ der vektorvertige Operator der Dirac-Matrizen:

$$\alpha_x = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}, \quad \alpha_y = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & -i \\ 0 & 0 & i & 0 \\ 0 & -i & 0 & 0 \\ i & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix},$$

$$\alpha_z = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 \end{pmatrix}. \qquad (2.3a)$$

Es ist außerdem

$$\vec{\alpha} = \begin{pmatrix} 0 & \vec{\sigma} \\ \vec{\sigma} & 0 \end{pmatrix}, \qquad (2.3b)$$

wobei σ_x, σ_y und σ_z die aus der nichtrelativistischen Spintheorie bekannten Pauli-Matrizen sind.

Die Wellenfunktion ist ein vierkomponentiger Spinor:

$$\Psi = \begin{pmatrix} \psi^1 \\ \psi^2 \\ \psi^3 \\ \psi^4 \end{pmatrix} \qquad (2.4)$$

bei dem ψ^1 und ψ^2 die großen und ψ^3 und ψ^4 die kleinen Komponenten genannt werden (siehe hierzu auch Abschn. II.3).

Es sei an dieser Stelle darauf hingewiesen, daß es eigentlich nicht richtig ist, bei der Dirac-Gleichung von einem Hamiltonoperator zu sprechen. Ein Hamiltonoperator wird durch die Ersetzungen

$$E \longrightarrow i\hbar\frac{\partial}{\partial t} \quad \text{und} \quad \vec{p} \longrightarrow -i\hbar\vec{\nabla}$$

aus einer klassischen Energie-Impuls-Beziehung, der sogenannten Hamiltonfunktion

$$E = \frac{p^2}{2m} + V = T + V = H,$$

gewonnen. Das Relativistische Analogon lautet:

$$H = \sqrt{c^2p^2 + m^2c^4} + V,$$

wobei mc^2 die sogenannte Ruhemassenenergie ist. Die Wurzel bereitet erhebliche Schwierigkeiten bei der Definition eines entsprechenden Hamiltonoperators /17/.

Die Dirac-Gleichung geht dagegen von einer Symmetrie-

überlegung aus. Der Grundgedanke ist hier die Kovarianz der Gleichung bezüglich der Gruppe SL(2), die homomorph ist zur Gruppe der Lorentz-Transformationen (L(4)) der nichtquantisierten Mechanik. Entscheidend ist dabei, daß die Gleichung linear sowohl in den Ortsableitungen (Impuls) als auch in der Zeitableitung (Energie) ist.

Bekanntlich hat die Dirac Gleichung Lösungen für positive und negative Energien. Die Zustände negativer Energie werden häufig als Lochzustände, die zu positiver Energie als Teilchenzustände bezeichnet. Zu den letzteren gehören auch die gebundenen Zustände, welche für die Beschreibung von Atomen und Molekülen benötigt werden. Die Lochzustände sind dagegen reine Kontinuumszustände.

Für stationäre Zustände positiver Energie gilt bei der Dirac-Gleichung:

$$\Psi(\vec{r},t) = \Psi(\vec{r})\cdot e^{-i\frac{W}{\hbar}t} \qquad (2.5)$$

mit der relativistischen Energie

$$W = E+mc^2. \qquad (2.6)$$

Man erhält damit die Eigenwertgleichung

$$D\Psi(\vec{r}) = W\Psi(\vec{r}). \qquad (2.7)$$

Wenn man sich zum Vergleich mit der nichtrelativistischen Quantenmechanik nur für E interessiert, subtrahiert man auf beiden Seiten von (2.7) die Ruhemassenenergie:

$$[c\vec{\alpha}(\vec{p}-\frac{e}{c}\vec{A})+e\phi+\beta' mc^2]\Psi(\vec{r}) = E\Psi(\vec{r}). \qquad (2.8)$$

Dabei ist

$$\beta' = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -2 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -2 \end{pmatrix}. \qquad (2.9)$$

Natürlich können (2.7) und (2.8) nicht mehr kovariant sein, da sie als stationäre Gleichungen die Zeit auszeichnen. Das hat jedoch keine Konsequenzen, wenn man diese Ausdrücke als Bestimmungsgleichungen für W (bzw. E) auffaßt, wobei W/c die zeitartige Komponente des kovarianten Impuls-Vierervektors ist:

$$p_\mu = (\frac{W}{c}, -p_x, -p_y, -p_z). \qquad (2.10)$$

Wendet man die Dirac-Gleichung auf Systeme ohne äußeres Magnetfeld an, dann ist $\vec{A}=0$. Setzt man für das skalare Potential ϕ das Coulombpotential einer positiven Punktladung Ze ein

$$e\phi = -\frac{Ze^2}{r} = V, \qquad (2.11)$$

dann hat man eine relativistische Beschreibung für das einfachste Modell eines Einelektronenatoms. In einem solchen Fall wird die Dirac-Gleichung als rein elektronische Gleichung interpretiert, und der Kern als unendlich schwer angenommen. Eine strenge Separation in Schwerpunkts- und Relativbewegung für das Kern-Elektron-System, wie man sie in der nichtrelativistischen Mechanik vom Kepler-Problem her kennt, stößt hier auf zwei Schwierigkeiten. Zum einen kann man in der speziellen Relativitätstheorie keine reduzierte Masse im üblichen Sinne definieren /18/, zum anderen existiert keine geschlossene relativistische Mehrteilchentheorie, auf deren Basis die Separation erfolgen könnte.

Abgesehen davon macht man mit der Annahme des unendlich

schweren Kerns schon in bezug auf die klassische reduzierte Masse aus Kern und Elektron einen Fehler. Er ist jedoch lediglich beim H-Atom größer als die relativistischen Beiträge zur Energie. Eine besondere Behandlung des H-Atoms wird in der vorliegenden Arbeit nicht gemacht, da es auch bei nichtrelativistischen Untersuchungen nicht üblich ist. Darüberhinaus müssen relativistische Korrekturen an der reduzierten Masse noch geringer als der bereits erwähnte Fehler sein.

Für Zweielektronensysteme gibt es einen genäherten Ansatz, die Breit-Gleichung. Sie wurde für den Grenzfall kleiner Kernladungen abgeleitet /19,20/. Damit wird vorausgesetzt, daß die elektronischen Energien sehr viel kleiner als die Ruhemassenenergie sind. Die Gleichung lautet im stationären Fall:

$$\left[c\vec{\alpha}(1)\vec{p}(1)+\beta(1)mc^2+V(1)+c\vec{\alpha}(2)\vec{p}(2)+\beta(2)mc^2+V(2)\right.$$
$$\left.+\frac{e^2}{r_{12}}+B(1,2)\right]\Psi(1,2) = W\Psi(1,2) \qquad (2.12)$$

Sie besteht also aus je einem Dirac-Operator für jedes Elektron und dem nichtrelativistischen Operator der Elektronenwechselwirkung. Der Operator B(1,2), oft auch Breitoperator genannt, dient dazu, den Operator e^2/r_{12} so zu ergänzen, daß die gesamte Gleichung im Rahmen der Voraussetzungen der Ableitung kovariant wird. Er lautet:

$$B(1,2) = -e^2\left[\frac{\vec{\alpha}(1)\vec{\alpha}(2)}{r_{12}}+(\vec{\alpha}(1)\vec{\nabla}_1)(\vec{\alpha}(2)\vec{\nabla}_2)(r_{12})\right] \qquad (2.13)$$

Der erste Term in (2.13) ist der sogenannte magnetische Breitoperator, der zweite der sogenannt Retardierungsterm.

Der Zweiteilchenspinor $\Psi(1,2)$ läßt sich als Tensorprodukt zweier Dirac-Spinoren auffassen, und hat somit 16 Komponenten /21/. Die Operatoren in (2.12) sind damit

auch 16x16-Matrizen. Sie sind ebenfalls als Tensorprodukte von Dirac-Matrizen (2.2,2.3) mit 4x4-Einheitsmatrizen zu verstehen.

Es gibt bisher nur wenig Beispiele für Anwendungen der Breit-Gleichung /22-24/.

Der Breitoperator (2.13) läßt sich aus der relativistischen Quantenelektrodynamik ableiten /25/. Dadurch ist es möglich, Strahlungskorrekturen zum Breitoperator in die Teilchenwechselwirkung einzubeziehen. Dies ist zum ersten Mal bei der sogenannten Bethe-Salpeter-Gleichung geschehen /26/. Eine Weiterentwicklung dieser Gleichung ist vor einiger Zeit auf das Myonium und das Positronium angewandt worden /27/.

Die Verallgemeinerung der Breit-Gleichung auf N-Teilchensysteme führt konsequenterweise auf 4^N-dimensionale Operatoren und 4^N-komponentige Wellenfunktionen. Für N=3 wurde ein entsprechender Ansatz diskutiert /28/.

II.2 Exakte Lösungen der Dirac-Gleichung

Bei den bisher erwähnten Gleichungen existieren nur für die Dirac-Gleichung exakte Lösungen. In diesem Abschnitt werden die Lösungen für gebundene Zustände in einem Coulombfeld (2.11) vorgestellt /29,30/.

Die besondere Form des Dirac-Operators (2.1) äußert sich natürlich in den Eigenschaften der Eigenspinoren. So bewirkt zum Beispiel die Struktur von $\vec{\alpha}\vec{p}$, daß der Dirac-Operator im Gegensatz zum nichtrelativistischen Hamiltonoperator der Schrödinger-Gleichung (für ein Coulombfeld) weder mit den Komponenten von $\vec{l}=\vec{r}\times\vec{p}$ noch mit denen von $\vec{s}=\vec{\sigma}\hbar/2$ vertauscht. Er vertauscht jedoch mit den Komponenten von $\vec{j}=\vec{l}+\vec{s}$ und mit j^2. Entsprechend werden die

Eigenspinoren nach den Quantenzahlen j und m_j klassifiziert. Es gilt (vergl. 2.4):

$$j^2\begin{pmatrix}\psi^1\\ \psi^2\end{pmatrix} = \hbar^2 j(j+1)\begin{pmatrix}\psi^1\\ \psi^2\end{pmatrix} \qquad (2.14a)$$

$$j^2\begin{pmatrix}\psi^3\\ \psi^4\end{pmatrix} = \hbar^2 j(j+1)\begin{pmatrix}\psi^3\\ \psi^4\end{pmatrix} \qquad (2.14b)$$

$$j_z\begin{pmatrix}\psi^1\\ \psi^2\end{pmatrix} = \hbar m_j\begin{pmatrix}\psi^1\\ \psi^2\end{pmatrix} \qquad (2.14c)$$

$$j_z\begin{pmatrix}\psi^3\\ \psi^4\end{pmatrix} = \hbar m_j\begin{pmatrix}\psi^3\\ \psi^4\end{pmatrix}. \qquad (2.14d)$$

Die Eigenspinoren transformieren sich damit wie die irreduziblen Darstellungen der Gruppe SU(2), die ihrerseits eine Untergruppe von SL(2) ist (siehe Seite 23).

Der Dirac-Operator vertauscht ferner mit

$$K = \beta(\vec{\Sigma}\vec{l}+\underline{1}) \qquad (2.15)$$

wobei $\vec{\Sigma} = \begin{pmatrix}\vec{\sigma} & 0\\ 0 & \vec{\sigma}\end{pmatrix}$ und $\underline{1} = \begin{pmatrix}1&0&0&0\\0&1&0&0\\0&0&1&0\\0&0&0&1\end{pmatrix}$.

K ist das relativistische Analogon zum Spin-Bahn-Wechselwirkungsoperator des nichtrelativistischen Spin-Hamiltonoperators (siehe Abschn. II.3). Es gilt:

$$K\Psi = -\varkappa\Psi \qquad (2.16)$$

mit

$$\varkappa = l \quad , \text{ für } j=l-1/2 \qquad (2.17a)$$

$$\varkappa = -l-1, \text{ für } j=l+1/2 \qquad (2.17b)$$

$$j = |\varkappa| - 1/2. \qquad (2.17c)$$

Man hat also die Wahl, die Winkel- und Spinabhängigkeit

von Ψ entweder mit j und m_j oder mit $\varkappa$ und m_j zu bezeichnen. Bei der zweiten Möglichkeit lauten die Lösungen der Dirac-Gleichung:

$$\Psi_{n\varkappa m_j} = \begin{pmatrix} g_{n\varkappa}\, \chi_{\varkappa}^{m_j} \\ -i f_{n\varkappa}\, \chi_{-\varkappa}^{m_j} \end{pmatrix}. \qquad (2.18)$$

n ist die Hauptquantenzahl, g und f sind Radialfunktionen und

$$\chi_{\varkappa}^{m_j} = \sum_{m_s=-\frac{1}{2}}^{+\frac{1}{2}} C(l\tfrac{1}{2}j; m_j - m_s, m_s)\, Y_l^{m_j - m_s}(\vartheta,\varphi)\cdot\chi^{m_s}. \qquad (2.19)$$

C ist ein Clebsch-Gordan-Koeffizient, Y_l^m eine Kugelfunktion und χ^{m_s} eine Spinfunktion der Form

$$\chi^{1/2} = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \quad \text{oder} \quad \chi^{-1/2} = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}. \qquad (2.20)$$

Im negativen Vorzeichen von $\varkappa$ für die kleinen Komponenten von Ψ (2.18) spiegelt sich β wieder, das als Faktor in K (2.15) enthalten ist. Dies hat zur Folge, daß die Kugelfunktionen der kleinen Komponenten zu l+1 oder l-1 gehören, je nachdem, ob das l der großen Komponenten sich aus j=l+1/2 oder j=l-1/2 ergibt. Es treten also auch 1p-, 2d-, 3f-Funktionen usw., auf. Außerdem ergibt sich damit für die kleinen Komponenten immer die zu den großen Komponenten entgegengesetzte Parität.

Die Radialfunktionen g und f lassen sich schematisch folgendermaßen darstellen:

$$g_{n\varkappa}(r) = N_{n\varkappa} r^{\gamma-} e^{-\lambda r}\cdot P_{n\varkappa}(r) \qquad (2.21a)$$

$$f_{n\varkappa}(r) = N'_{n\varkappa} r^{\gamma-} e^{-\lambda r}\cdot Q_{n\varkappa}(r) \qquad (2.21b)$$

$$\gamma = \sqrt{\varkappa^2 - Z^2\alpha^2} \qquad (2.21c)$$

mit $$\alpha = \frac{e^2}{\hbar c} \approx (137.04)^{-1}, \qquad (2.21d)$$

der sogenannten Feinstrukturkonstanten. N und N' sind Normierungsfaktoren, λ ist entweder gleich Z oder zumindest von gleicher Größenordnung. P und Q sind Polynome in r. Für $|\varkappa|=1$ sind P und Q Konstanten und γ wird kleiner als Eins , wenn $Z\alpha$ auch kleiner als Eins ist. Der Ausdruck $r^{\gamma-1}$ ist damit am Ursprung singulär, und dadurch sind es auch g und f. Im Gegensatz zur nichtrelativistischen Wellenfunktion

$$\Psi_{nr} \sim e^{-Zr/n},$$

die am Ursprung lediglich eine endliche Singularität (Cusp) hat, ist die relativistische Wellenfuntion am Ursprung für $|\varkappa|=1$ nicht endlich.

Der zu (2.18) gehörende Eigenwert hängt von n und $k=|\varkappa|$ ab:

$$E = W - mc^2 = \frac{mc^2}{\sqrt{1+\left(\frac{Z\alpha}{n-k+\gamma}\right)^2}} - mc^2 \qquad (2.22)$$

Die k-Abhängigkeit führt zur Spin-Bahn-Aufspaltung. Die Entartung ist demnach geringer als im nichtrelativistischen Fall, wo die Energie nur von n abhängt.

Die wesentlichen Unterschiede zwischen den Coulombfeldlösungen der nichtrelativistischen Schrödinger-Gleichung und denen der Dirac-Gleichung sind in der folgenden Aufstellung noch einmal zusammengefaßt.

$\Psi_{\text{nichtrelativistisch}}$	Ψ_{Dirac}
1 Komponente (2 Komponenten bei Berücksichtigung des Spins)	4 Komponenten
Klassifizierung nach n, l, m_l(, m_s) $l<n$	Klassifizierung nach n, j, m_j oder n, $\varkappa$, m_j Winkelabhängigkeit bei den großen Komponenten entspicht einem anderen l als bei den kleinen Komponenten: $l \leq n$
eindeutige Parität	Parität der kleinen Komponenten entgegengesetzt zur Parität der großen Komponenten
endliche Singularität am Ursprung (Cusp)	unendliche Singularität am Ursprung für $\lvert\varkappa\rvert = 1$

II.3 Nichtrelativistische Reduktionen

Bei relativistischen Berechnungen von Atomen und Molekülen betrachtet man oft den sogenannten nichtrelativistischen Grenzfall. Er besteht darin, daß

$$E << mc^2.$$

Aus (2.22) ergibt sich, daß dies gleichbedeutend ist mit $Z\alpha \longrightarrow 0$ oder, wegen (2.21d), $c \longrightarrow \infty$. Es gilt dann ebenfalls, daß $\gamma \longrightarrow 1$.

Man kann im nichtrelativistischen Grenzfall die Dirac-Gleichung in eine zweikomponentige Gleichung überführen.

Das Ergebnis, die Pauli-Gleichung, entspricht einer nichtrelativistischen Gleichung die den Spin im Sinne der klassischen Elektrodynamik als zusätzliches magnetisches Moment (magnetisches Spinmoment) berücksichtigt /30/.

Im zeitabhängigen Fall schreibt man anstelle von (2.5) /17/:

$$\Psi(\vec{r},t) = \Psi'(\vec{r},t)\, e^{-i\frac{mc^2}{\hbar}t}. \qquad (2.23)$$

Faßt man Ψ' als Bispinor auf, dann gilt:

$$\Psi' = \begin{pmatrix} \varphi' \\ \chi' \end{pmatrix} = e^{-i\frac{E}{\hbar}t}\begin{pmatrix} \varphi \\ \chi \end{pmatrix}. \qquad (2.24)$$

Setzt man (2.23) und (2.24) in (2.1) ein (es sei $\vec{A}=0$ und $e\phi=V$), dann erhält man ein Paar von gekoppelten zweikomponentigen Gleichungen (hier im stationären Fall):

$$E\varphi = c\vec{\sigma}\vec{p}\chi + V\varphi \qquad (2.25a)$$

$$E\chi = c\vec{\sigma}\vec{p}\varphi + V\chi - 2mc^2\chi. \qquad (2.25b)$$

Aus (2.25b) ergibt sich

$$\chi = \frac{c\vec{\sigma}\vec{p}}{E-V+2mc^2}\varphi. \qquad (2.26)$$

Im nichtrelativistischen Grenzfall ist dann

$$\chi \sim \frac{\varphi}{c},$$

wodurch die Bezeichnung von φ als große und χ als kleine Komponenten gerechtfertigt wird.

Die sogenannte Pauligleichung erster Ordnung erhält man, indem man E-V gegenüber $2mc^2$ in (2.26) vernachlässigt und den Ausdruck

$$\chi = \frac{\vec{\sigma}\vec{p}}{2mc}\varphi \qquad (2.27)$$

in (2.25a) einsetzt. Man nennt dies die Pauli-Näherung. Mit $\vec{A}=0$ ergibt sich genau die nichtrelativistische Schrödinger-Gleichung, jedoch mit dem zweikomponentigen Spinor φ (bzw. φ' im zeitabhängigen Fall) als Wellenfunktion.

Um die Pauli-Gleichung zweiter Ordnung zu erhalten, setzt man (2.27) in (2.25a) überall in die Terme mit χ ein, die in (2.27) weggelassen worden sind. Das führt auf

$$\chi = \left[\frac{\vec{\sigma}\vec{p}}{2mc}+\frac{(V-E)\vec{\sigma}\vec{p}}{4m^2c^3}\right]\varphi. \qquad (2.28)$$

Durch Einsetzen in (2.25a) erhält man wiederum eine Gleichung die nur noch φ enthält. Da in dieser Gleichung ein nichthermitischer Term vorkommt, und die Normierung der Wellenfunktion mit φ alleine nur bis zur Ordnung 1/c zu erreichen ist, muß das Ergebnis noch einmal transformiert werden. Danach ergibt sich schließlich mit $-\vec{\nabla}V=\vec{\mathcal{E}}$:

$$\left[\frac{p^2}{2m}+V-\frac{p^4}{8m^3c^2}+\frac{\hbar\vec{\sigma}}{4m^2c^2}\vec{\mathcal{E}}\times\vec{p}+\frac{\hbar^2}{8m^2c^2}\Delta V\right]\Phi = E\Phi. \qquad (2.29)$$

Die ersten beiden Terme entsprechen genau der nichtrelativistischen Schrödinger-Gleichung. Der dritte Term hängt mit der Geschwindigkeitsabhängigkeit der Elektronenmasse zusammen. Der vierte Term stellt die Spin-Bahn-Wechselwirkung dar. Der letzte Summand ist der sogenannte Darwin-Term, der die Veränderung der Energie eines Elektrons in einem elektrischen Feld als Folge der Zitterbewegung angibt.

Das vorstehend beschriebene Verfahren, das bisweilen auch als Substitutionsmethode bezeichnet wird, steht als Beispiel für eine Reihe von Verfahren zur Reduktion der Dirac-Gleichung, die alle auf dem nichtrelativi-

stischen Grenzfall und der Ersetzung der kleinen Komponenten beruhen. Als ähnliches Verfahren sei hier noch die Methode der kleinen Komponenten erwähnt /32/, bei der anhand von (2.26) ein Operator K definiert wird, so daß

$$K\frac{\vec{\sigma}\vec{p}}{2mc}\varphi = \chi = \frac{1}{\left(1+\frac{E-V}{2mc^2}\right)}\cdot\frac{\vec{\sigma}\vec{p}}{2mc}\varphi \,. \qquad (2.30)$$

(2.25a) wird damit umgeformt in

$$E\varphi = \frac{(\vec{\sigma}\vec{p})K(\vec{\sigma}\vec{p})}{2m}\varphi+V\varphi \,. \qquad (2.31)$$

Die Entwicklung von K nach Potenzen von c^{-2} erlaubt es, die relativistischen Korrekturen bis zur gewünschten Ordnung zu erhalten. Natürlich bekommt man auch hier nicht sofort einen hermitischen Operator und eine normierte Wellenfunktion.

Ein etwas anderer Weg, die Dirac-Gleichung zu einer zweikomponentigen Gleichung zu reduzieren, ist die sogenannte Foldy-Wouthuysen-Transformation /33/. Ausgangspunkt ist hier die Tatsache, daß die Lösungen der Dirac-Gleichung als vierkomponentige Spinoren dargestellt werden müssen, weil der (ungerade) Operator $\vec{\alpha}$ die großen mit den kleinen Komponenten koppelt. Gelingt es, die ungeraden Terme in der Dirac-Gleichung zu eliminieren, hat man zwei zweikomponentige Gleichungen, die unabhängig voneinander betrachtet werden können.

Klassifiziert nach geraden und ungeraden Termen lautet der Dirac-Operator schematisch:

$$D = \beta mc^2+G+U \qquad (2.32)$$

Eine Transformation

$$D' = e^{iS}De^{-iS} \qquad (2.33a)$$

$$\Psi' = e^{iS}\Psi \qquad (2.33b)$$

ersetzt U durch $U' \sim \beta \frac{U}{2mc^2}$, wenn

$$S = \frac{\beta}{2mc^2} U \tag{2.34}$$

Das Verfahren wird so oft wiederholt, bis zur gewünschten Ordnung in c^{-2} kein ungerader Term mehr vorhanden ist. Die zweifache Anwendung der Transformation ergibt für die großen Komponenten das Gleichungssystem (2.29). Zusätzlich erhält man zwei Gleichungen, die Zustände negativer Energie beschreiben.

Die Verallgemeinerung von (2.29) für den Mehrelektronenfall läßt sich am einfachsten aus der nichtrelativistischen Reduzierung der Breit-Gleichung gewinnen. Das übersichtlichste Verfahren ist hier eine bestimmte Form der Foldy-Wouthuysen-Transformation /34/. Man beschränkt sich darauf, die ersten vier Komponenten des Breit-Spinors, die nur aus großen Komponenten für beide Teilchen bestehen, von allen anderen Komponenten abzukoppeln. Es hat dabei keinen Sinn, weiter als bis zur Ordnung c^{-2} zu gehen, da schon der Breit-Operator (2.13) nur bis zu dieser Ordnung richtig ist. Das System der abgekoppelten Gleichungen lautet im stationären Fall für $\vec{A}=0$ /32/:

$$\sum_i \left\{ \frac{p_i^2}{2m} + V_i + mc^2 - \frac{p_i^4}{8m^3c^2} + \frac{\hbar \vec{\sigma}_i}{4m^2c^2} \vec{\mathcal{E}}_i \times \vec{p}_i + \frac{\hbar^2}{8m^2c^2} \Delta V_i \right. \tag{a}$$

$$+ \sum_{i=j} \left[\frac{1}{2} \cdot \frac{e^2}{r_{ij}} \right. \tag{b}$$

$$- \frac{1}{2} \cdot \frac{e^2}{m^2c^2} \left(\frac{\vec{p}_i \vec{p}_j}{r_{ij}} + \frac{(\vec{p}_i \vec{r}_{ij})(\vec{r}_{ij} \vec{p}_j)}{r_{ij}^3} \right) \tag{c}$$

$$- \frac{e^2 \hbar}{2m^2c^2} \cdot \frac{\vec{\sigma}_i}{r_{ij}^3} (\vec{r}_{ij} \times \vec{p}_i) \tag{d}$$

$$+\frac{e^2\hbar}{m^2c^2}\cdot\frac{\vec{\sigma}_i}{r_{ij}^3}(\vec{r}_{ij}\times\vec{p}_j) \qquad (e)$$

$$+\frac{e^2\hbar^2}{8m^2c^2}\cdot\frac{\vec{\sigma}_i\vec{\sigma}_j}{r_{ij}^3}-3\frac{(\vec{\sigma}_i\vec{r}_{ij})(\vec{r}_{ij}\vec{\sigma}_j)}{r_{ij}^5}-\frac{8}{3}\pi\vec{\sigma}_i\vec{\sigma}_j\delta(\vec{r}_{ij}) \qquad (f)$$

$$-\frac{e^2\hbar^2}{2m^2c^2}\delta(\vec{r}_{ij})\Bigg]\Bigg\}\Phi \qquad (g)$$

$$= E\Phi \qquad (2.35)$$

Die Terme in (a) entsprechen genau der Gleichung (2.29). Bei (b) bis (g) handelt es sich um Terme der Wechselwirkung zwischen den Teilchen. Die Summationen über i und j können im Prinzip für beliebig viele Teilchen durchgeführt werden, da Wechselwirkungen von drei oder mehr Teilchen bis zur Ordnung c^{-2} keine Rolle spielen /35/. Im einzelnen stellen die Terme folgendes dar:

(b) die Coulombwechselwirkung,
(c) die retardierte Wechselwirkung der relativen Bahnmomente,
(d) die Spin-Bahn-Wechselwirkung eines Teilchens im Feld eines anderen Teilchens,
(e) die Wechselwirkung des Spins eines Teilchens mit dem Bahnmoment eines anderen Teilchens,
(f) die Wechselwirkung der Spins zweier Teilchen einschließlich der Fermi-Kontakt-Wechselwirkung,
(g) eine Korrektur zur Coulombwechselwirkung, die dem Darwin-Term im Einteilchenfall entspricht.

Die Anwendung von (2.35) auf Mehrteilchensysteme eröffnet mit gewissen Einschränkungen auch die Möglichkeit, Atomkerne einzubeziehen. Hierbei ist zu berücksichtigen, daß (2.35) nur für Fermionen mit Spin 1/2 gilt, zu denen nicht alle Kerne gehören. In manchen

Fällen kann man sich damit behelfen, daß man ein verallgemeinertes magnetisches Moment definiert, indem man den sogenannten Landèschen g-Faktor einführt:

$$\frac{e\hbar}{2m}\vec{\sigma} \longrightarrow g\frac{e\hbar}{2m}\vec{s} \qquad (2.36)$$

Für ein Dirac-Teilchen ist g=2, für Nukleonen kann er wesentlich höhere Werte annehmen. Bei der Berücksichtigung von Kernen muß e durch Ze ersetzt werden, und anstelle von m wird die entsprechende reduzierte Masse verwandt. Das bedeutet natürlich, daß man nicht mehr an der Näherung der unendlich schweren Kerne festhalten kann. Man spricht dann von einer Näherung der ruhenden Kerne.

II.4 Bemerkung zur Anwendung der reduzierten Gleichungen

Die Anwendung der nichtrelativistisch reduzierten Gleichungen erfolgt mit Hilfe der Störungstheorie in einer zweikomponentigen Formulierung /36,37/. Hierbei ist zu berücksichtigen, daß die reduzierten Gleichungen Entwicklungen nach Potenzen von 1/c bzw. α (2.21d) darstellen. Diese Entwicklungen sind in dem Sinne semikonvergent /33/, daß sie bis zu einer gegebenen Ordnung eine umso bessere Näherung sind, je kleiner die betrachtete Energie E gegenüber mc^2 ist, also je kleiner Z ist. Es ist daher zweckmäßig bei der störungstheoretischen Behandlung der reduzierten Gleichungen von einer 1/Z-Entwicklung auszugehen:

$$H = \lambda^{-2}\left\{H_D+\lambda(V+B)\right\} \qquad (2.37a)$$

$$\lambda = 1/Z \qquad (2.37b)$$

H_D ist ein Einelektronenoperator, der alle relativistischen Beiträge aus der Dirac-Gleichung enthält. Für ihn gilt die oben erwähnte Entwicklung nach Potenzen von α. V ist der Operator der Coulombwechselwirkung und B der-

jenige der Breitwechselwirkung der Elektronen. Um die beiden Entwicklungen zu verknüpfen, definiert man den Parameter $\mu=(Z\alpha)^2$. In Abhängigkeit von λ und μ hat man nun:

$$H = \lambda^{-2}(H_o+\lambda V+\mu H_D'+\lambda\mu B') \qquad (2.38)$$

Diese Gleichung entspricht (2.35). H_o ist jetzt der nichtrelativistische Hamiltonoperator für nichtwechselwirkende Elektronen und stellt zusammen mit H_D' den Operator der entsprechenden Pauli-Gleichung dar. $\lambda\mu B'$ entspricht der reduzierten Breitwechselwirkung. (2.38) legt die Formulierung einer doppelten Störentwicklung nahe:

$$E = \lambda^{-2}\sum_{l,m=0}^{\infty} E_{lm}\lambda^l\mu^m \qquad (2.39)$$

Die Durchführung einer solchen Störungstheorie erweist sich als äußerst problematisch, da die Entwicklung nach Potenzen von μ im allgemeinen nicht bei $m=1$ abgebrochen werden kann, aber andererseits die Breitwechselwirkung aufgrund ihrer Herleitung nur bis zu dieser Ordnung in μ richtig ist. Die Anwendung von (2.35) beschränkt sich deshalb auf $m\leq 1$, wobei die Entwicklung nach Potenzen von λ fast immer dadurch vereinfacht wird, daß man die Coulombwechselwirkung der Elektronen im Rahmen des SCF-Verfahrens berücksichtigt. Es gibt bisher nur wenige Beispiele von Anwendungen mit brauchbaren Ergebnissen /38-42/. Es scheint ganz allgemein zu gelten, daß die relativistische Störentwicklung hohe Ansprüche an die Güte der ungestörten Wellenfunktion stellt. Dieser Forderung kann man zwangsläufig bei großen Systemen mit ausgeprägten relativistischen Effekten nur schwer gerecht werden.

II.5 Relativistische selbstkonsistente Verfahren

Für Mehrelektronensysteme ist das SCF-Verfahren, das sich in der nichtrelativistischen Quantenmechanik bestens bewährt hat, schon vor längerer Zeit auch relativistisch formuliert worden /43-45,8/. In Analogie zum nichtrelativistischen Ansatz nimmt man als Operator eine Summe von Einelektronen-Dirac-Operatoren (2.7,2.8), zusammen mit der Coulombwechselwirkung der Elektronen. Als Einelektronenfunktionen nimmt man vierkomponentige Dirac-Spinoren, mit denen die Mehrelektronenzustände im Schema der j-j-Kopplung dargestellt werden. Die Wellenfunktion wird als antisymmetrisiertes Produkt (Slaterdeterminante) aus diesen Spinoren aufgebaut:

$$\Psi(1,2,\ldots N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \left| \varphi_1(1)\varphi_2(2)\ldots\varphi_N(N) \right| \qquad (2.40a)$$

$$\varphi_i = \begin{pmatrix} \varphi_i^1 \\ \varphi_i^2 \\ \varphi_i^3 \\ \varphi_i^4 \end{pmatrix} \qquad (2.40b)$$

Der Schrägstrich soll andeuten, daß es sich jeweils um eine vierkomponentige Größe handelt.

Für die Energie gilt:

$$E = \sum_i^N d_i + \sum_{i \le j=1}^N (J_{ij} - K_{ij}) \qquad (2.41)$$

mit (siehe auch 2.7,2.8)

$$d_i = \langle \varphi_i | D | \varphi_i \rangle \qquad (2.42a)$$

$$J_{ij} = \langle \varphi_i(1)\varphi_j(2) | \frac{e^2}{r_{12}} | \varphi_i(1)\varphi_j(2) \rangle \qquad (2.42b)$$

$$K_{ij} = \langle \varphi_i(1)\varphi_j(2) | \frac{e^2}{r_{12}} | \varphi_j(1)\varphi_i(2) \rangle \qquad (2.42c)$$

Die Einelektronenfunktionen werden variationell aus (2.41) gewonnen, was auf die sogenannten Dirac-Hartree-Fock-Gleichungen (DHF-Gl.) führt:

$$\left[D+\sum_{j=1}^{N}(J_j-K_j)\right]\varphi_i = \sum_{j}^{N}\epsilon_{ij}\varphi_j \qquad (2.43)$$

mit

$$J_j\varphi_i = e^2\int\frac{\varphi_j^*(2)\,\varphi_j(2)}{r_{12}}d\tau_2\varphi_i(1) \qquad (2.44a)$$

$$K_j\varphi_i = e^2\int\frac{\varphi_j^*(2)\,\varphi_i(2)}{r_{12}}d\tau_2\varphi_j(1) \qquad (2.44b)$$

Anstelle des nichtlokalen Austauschoperators K wird bisweilen auch die lokale X_α-Näherung von Slater verwandt, was dann als Dirac-Hartree-Fock-Slater(DHFS)-Verfahren bezeichnet wird.

Bei Atomen wird gemäß (2.18) die Winkelabhängigkeit der Spinoren getrennt nach den Methoden der Racah-Algebra behandelt, so daß man in der eigentlichen SCF-Rechnung nur noch die (2.43) entsprechenden Radialgleichungen löst. Es handelt sich dann um ein System von gekoppelten zweikomponentigen Integrodifferentialgleichungen. Zur Lösung werden heute fast ausschließlich numerische Methoden angewandt.

Bei der Elektronenwechselwirkung wurde in diesem Abschnitt nur die Coulombwechselwirkung betrachtet. Die Breitwechselwirkung wird meistens in erster störungstheoretischer Ordnung behandelt. Es besteht natürlich auch die Möglichkeit, sie ebenso wie die Coulombwechselwirkung in das SCF-Schema einzubeziehen. Praktische rechnungen haben jedoch gezeigt, daß sich der erhebliche rechnerische Aufwand einer selbstkonsistenten Behandlung der Breitwechselwirkung kaum lohnt /46/.

Das vorstehend beschriebene DHF-SCF-Schema ist das zur Zeit erfolgreichste relativistische Verfahren zur Untersuchung der Elektronenstruktur von Atomen /11/. Es ist bereits möglich, mit Multikonfigurationswellenfunktionen zu arbeiten, so daß alle drei Typen von Kopplungsfällen bei Atomen (L-S-Kopplung, intermediäre Kopplung, j-j-Kopplung) beschrieben werden können /47-54/. Darüberhinaus gibt es auch Anwendungen bei einigen Molekülen in Form von Einzentrenentwicklungen /55-59/. Moleküle mit schweren Atomen, wie XeF_2 oder UF_5, sind mit der sogenannten "discrete variational method" (DVM) /60-62/ berechnet worden. Bei diesem Verfahren wird ein Molekül durch die Überlagerung der Elektronendichten der einzelnen Atome in der Basis von DHFS-Funktionen dargestellt. Die Ergebnisse sowohl der Einzentrenentwichlungen als auch der DVM-Rechnungen sind in der Qualität nicht mit den DHF- bzw. DHFS-Rechnungen einzelner Atome vergleichbar (siehe auch Anmerkungen zur Tabelle 4, Seite 16).

Eine Variante des relativistischen SCF-Verfahrens ist die relativistische Form des Roothaan-SCF-Schemas. Die Einelektronenspinoren werden dabei nach einer vorgegebenen Basis entwickelt. Prinzipiell hat man hier die Wahl, entweder skalare Entwicklungskoeffizienten und spinorwertige Basisfunktionen

$$\varphi_i = \sum_m \phi_m t_{mi} = \vec{\phi}^t \vec{t}_i \,, \qquad (2.45)$$

oder skalare Basisfunktionen und spinorwertige Koeffizienten zu nehmen. Bei der zweiten Möglichkeit könnte man als allgemeinste Form des Ansatzes für jede Komponente eine andere Basis zugrunde legen. In der praktischen Anwendung hat man sich jedoch bisher darauf beschränkt, entweder für alle Komponenten eine gemeinsame Basis zu nehmen

$$\varphi_i = \sum_m \xi_m \chi_{mi} = \sum_m \xi_m \begin{pmatrix} t^1_{mi} \\ t^2_{mi} \\ t^3_{mi} \\ t^4_{mi} \end{pmatrix}, \qquad (2.46)$$

oder sowohl für die großen als auch für die kleinen Komponenten je eine separate Basis anzubieten

$$\varphi_i = \begin{pmatrix} \sum_m \zeta_m a_{mi} \\ \sum_n \eta_n b_{ni} \end{pmatrix} \qquad (2.47)$$

Die ζ_m und η_n sind zweikomponentige Basisfunktionen.

Die Ansätze (2.45),(2.46) und (2.47) sind leicht auf Moleküle anwendbar, weil man die Molekülspinoren (MS) durch Linearkombinationen von Basisfunktionen (skalar oder spinorwertig) bilden kann, die ihren Ursprung jeweils an einem der Atome haben.

Da (2.45) Atomspinoren als Basis hat, spricht man bei der Anwendung auf Moleküle vom MS-LCAS-Ansatz (molecular spinors from linear combinations of atomic spinors). Zweifellos handelt es sich hier um die nächstliegende und übersichtlichste Form der Darstellung von Molekülspinoren. Es existieren hierzu eine Reihe von formalen Untersuchungen /63-67/. Bisher liegen aber erst zwei Beispiele mit praktischen Rechnungen im MS-LCAS-Schema vor /68,69/.

Ansätze der Form (2.47) sind ebenfalls erst zweimal zur Anwendung gekommen /53,70/.

Die Wahl einer rein skalaren Basis (2.46) hat den Vorteil, daß alle auftretenden Matrixelemente auf Integrale über einfache Atomorbitale zurückgeführt werden kön-

nen. Dies ist sowohl bei Atomen /71-74,54/ als auch bei Molekülen /73,74/ getan worden. Bei Molekülen spricht man in diesem Zusammenhang auch vom MS-LCAO-Formalismus. Die Rechnungen zur vorliegenden Arbeit gehen ebenfalls von einem Ansatz des Typs (2.46) aus.

Bei Rechnungen von Atomen wird auch im Roothaan-SCF-Schema nur das Radialproblem selbstkonsistent gelöst. Dies bedeutet eine wesentliche Verringerung des rechnerischen Aufwandes, da nur ein System zweikomponentiger linearer Gleichungen zu lösen bleibt, welches obendrein reell gewählt werden kann.

Bei Molekülen mit axialer Symmetrie kann man noch eine Winkelkoordinate abseparieren /75,76/, bei Molekülen beliebiger Symmetrie ist man jedoch gezwungen, alle Koordinaten und die Komplexität der Wellenfunktion direkt zu berücksichtigen. Damit ist es praktisch nicht möglich, größere Moleküle in gleicher Qualität wie Atome zu berechnen. Man kann jedoch erwarten, daß sich die inneren Elektronen großer Atome nicht an chemischen Bindungen beteiligen. Das heißt, daß die Struktur der Elektronenrümpfe der Bindungspartner im Molekül kaum anders als bei den freien Atomen sein sollte. Aus dieser Vorstellung heraus sind Verfahren entwickelt worden, bei denen die Rümpfe der Atome als fertige Einheiten in die betrachteten Systeme eingebracht werden und im Verlauf der Rechnung unverändert bleiben.

Für die vereinfachte Beschreibung der Rümpfe gibt es zwei verschiedene Wege, die bei nichtrelativistischen Rechnungen schon seit längerem beschritten werden. Man kann zum einen die Rumpfelektronen in "eingefrorene " Atomspinoren setzen (frozen core approximation), die man aus getrennten SCF-Rechnungen der freien Atome erhalten hat. Hierzu werden DHF- oder DHFS-Rechnungen verwandt /40-42/.

Der andere Weg besteht darin, die Rümpfe durch sogenannte Pseudo- bzw. Modellpotentiale zu simulieren /77-84/. Die eigentliche Rechnung berücksichtigt nur noch die Valenzelektronen.

Die Beschreibung der Valenzelektronen kann sowohl vierkomponentig als auch in nichtrelativistisch reduzierter Form durchgeführt werden. Bei der zweiten Möglichkeit legt man eine Reduktion der vierkomponentigen DHF-Gleichungen zugrunde und behandelt die relativistischen Terme störungstheoretisch.

An sich würde man erwarten, daß im Vergleich mit den Rumpfelektronen die relativistischen Korrekturen für die Valenzelektronen klein wären, und damit auch die Fehler der nichtrelativistischen Reduktion kaum eine Rolle spielten. Es bedarf jedoch besonderer Kunstgriffe, um zum Beispiel für Atome ähnlich gute Ergebnisse wie bei vollen DHF- oder DHFS-Rechnungen zu erhalten /40/.

Etwas übersichtlicher ist es, wenn man die Valenzelektronen vierkomponentig beschreibt. Die Qualität einer solchen Vorgehensweise ist zumindest in Bezug auf die relativistischen Einteilcheneffekte nicht von vorn herein Z-abhängig (siehe Abschn. II.4). Bei Molekülen stellt sich damit jedoch das Problem der Algebraisierung des Dirac-Operators.

III. Die Algebraisierung des Dirac-Operators

Da die wesentlichen Probleme der Algebraisierung des Dirac-Operators nicht mit dem Mehrteilchenansatz zusammenhängen, wird im folgenden nur die Einteilchen-Dirac-Gleichung betrachtet. Darüberhinaus wird für die Algebraisierung immer eine skalare Basis zugrunde gelegt. Die Beschreibung von Molekülen geschieht damit im MS-LCAO-Formalismus (siehe Seite 41/42).

III.1 Matrixdarstellung des Dirac-Operators

Die Eigenspinoren des Dirac-Operators seien gegeben durch eine Entwicklung des Typs (2.46):

$$\Psi = \sum_n \xi_n \chi_n . \tag{3.1}$$

Im stationären Fall lautet damit die Dirac-Gleichung:

$$\sum_n \left[c\vec{\alpha}\vec{p}\,\xi_n t_n + V\xi_n t_n + \beta mc^2 \xi_n \chi_n \right] = W \sum_n \xi_n t_n \tag{3.2}$$

Der Erwartungswert des Dirac-Operators gebildet mit Ψ ist

$$W' = \frac{\langle \Psi | D | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle} = \sum_m \sum_n \frac{\chi_m^+ t_n D_{mn}}{t_m^+ t_n S_{mn}} . \tag{3.3}$$

Bei endlicher Dimension der Basis ist W' natürlich verschieden von W. D_{mn} sind die Elemente der Matrixdarstellung des Dirac-Operators, wobei

$$D_{mn} = c(\vec{\alpha}\vec{p})_{mn} + V_{mn} + mc^2 \beta_{mn} . \tag{3.4}$$

S_{mn} sind die Elemente der Überlappmatrix.

Mit einer N-dimensionalen Basis sind die Matrizen genau

wie die Spinoren χ 4N-dimensional. Sie sind als Abbildungen in einem linearen Raum zu verstehen, der das direkte Produkt von vier N-dimensionalen Hilberträumen ist. Dieser Raum wird aufgespannt durch die Basis:

$$\left[\begin{pmatrix}\xi_1\\0\\0\\0\end{pmatrix},\ldots,\begin{pmatrix}0\\0\\\xi_N\\0\end{pmatrix},\begin{pmatrix}0\\\xi_{N+1}=\xi_1\\0\\0\end{pmatrix},\ldots,\begin{pmatrix}0\\0\\\xi_{2N}=\xi_N\\0\end{pmatrix},\begin{pmatrix}0\\0\\0\\\xi_{2N+1}=\xi_1\end{pmatrix},\right.$$

$$\left.\ldots\begin{pmatrix}0\\0\\\xi_{3N}=\xi_N\\0\end{pmatrix},\text{ usw. },\begin{pmatrix}0\\0\\0\\\xi_{4N}=\xi_N\end{pmatrix}\right] \qquad (3.5)$$

Die Matrixdarstellungen von S, V und ß enthalten nur je vier Diagonalblöcke der Dimension N, welche aus den Elementen

$$S_{ij}^{\rho\rho} = \int \xi_i^* \xi_j d\tau \quad , \quad \rho = 1,2,3,4 \tag{3.6a}$$

$$V_{ij}^{\rho\rho} = \int \xi_i^* V \xi_j d\tau \quad , \quad \rho = 1,2,3,4 \tag{3.6b}$$

$$ß_{ij}^{\rho\rho} = S_{ij}^{\rho\rho} \quad , \quad \rho = 1,2 \quad ; \quad ß_{ij}^{\rho\rho} = -S_{ij}^{\rho\rho} \quad , \quad \rho = 3,4 \tag{3.6c}$$

$$i,j \in \{1,2,\ldots N\}$$

bestehen. ρ bezeichnet hier die Unterräume der jeweiligen Komponenten. Bei S und V ist diese Indizierung jedoch überflüssig und wird des weiteren weggelassen.

Die Matrixdarstellung von $\vec{\alpha}\vec{p}$ enthält dagegen nur Nichtdiagonalblöcke. Im Dirac-Raum hat man folgende Matrix:

$$\vec{\alpha}\vec{p} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & p_z & p_x - ip_x \\ 0 & 0 & p_x + ip_y & -p_z \\ p_z & p_x - ip_y & 0 & 0 \\ p_x + ip_y & -p_z & 0 & 0 \end{pmatrix} \tag{3.7}$$

Die einzelnen Blöcke bestehen also aus Matrixelementen der Komponenten des Operators $\vec{p} = \vec{\nabla}\hbar/i$. Angenommen, bei einem zentralsymmetrischen System seien die Basisfunktionen ξ_k Eigenfunktionen des Drehimpulsoperators und können nach dessen Eigenwerten klassifiziert werden, dann gilt:

$$\vec{p}_{mn} = \frac{\hbar}{i} \int \xi_m^{(l)} \vec{\nabla} \xi_n^{(l')} d\tau = \vec{a}_{mn} \delta_{l,l'\pm 1,\pm 3,\ldots}$$

Es gibt also nur dann nichtverschwindende Matrixelemente, wenn die Basis außer Funktionen zu l mindestens noch Funktionen zu $l'=l+1$ oder $l'=l-1$ enthält (vergl. Kap. II

Abschn. 2). Ist dies nicht der Fall, wird ein Spinor in der gegebenen Basis auf einen Zustand abgebildet, dessen Erwartungswert von $c\vec{\alpha}\vec{p}$ Null ist. Da $c\vec{\alpha}\vec{p}$ die Kopplung zwischen großen und kleinen Komponenten bewirkt, bzw. die kleinen Komponenten aus den großen erzeugt (2.27), wird der entsprechende Spinor falsche, bzw. gar keine kleinen Komponenten haben. Damit hat der Erwartungswert von βmc^2 keine Beiträge von den kleinen Komponenten. In der Gesamtenergie W entsteht dadurch ein Fehler der Größenordnung c^0, da die kleinen Komponenten proportional zu 1/c (2.27) wären. Es bleiben also nur die Beiträge der großen Komponenten zu den Erwartungswerten von βmc^2 und V. Ein solcher Zustand, der mit einem Fehler von der Größe der nichtrelativistischen Energie behaftet ist, kann daher eine Energie haben, die weit unterhalb des gesuchten exakten Eigenwertes liegt ("Phantomzustand"). Die große Empfindlichkeit der Matrixdarstellung des Dirac-Operators gegenüber Basisdefekten ist letzten Endes eine Folge der Nichtbeschränktheit des Operators.

Bei Molekülen gilt die vorstehende Überlegung zumindest lokal an jedem Atom. Im MS-LCAO-Schema können sich daher atomare "Phantomzustände" geeigneter Symmetrie an den gesuchten MS beteiligen (siehe hierzu Kap. V, Abschnitt 2), was ebenfalls Zustände zu tiefer Energie erzeugt.

Mit der Kopplung von großen und kleinen Komponenten ergibt sich bei der Matrixdarstellung des Dirac-Operators eine Vollständigkeitsrelation. Man sieht das bei der Substitution der kleinen Komponenten. Betrachtet man beispielsweise (2.25) und setzt (2.27) in (2.25a) ein, dann erhält man:

$$E\varphi = \frac{1}{2m} \sum_r \vec{\sigma}\vec{p}\,|r\rangle\langle r|\,\vec{\sigma}\vec{p}\varphi + V\varphi$$

Bei praktischen Rechnungen mit der Dirac-Gleichung be-

deutet das, daß man für die kleinen Komponenten eine mindestens ebenso große Basis wie für die großen Komponenten bereitstellen muß.

Die Eigenschaft des Dirac-Operators, nicht beschränkt zu sein, bedeutet, daß für ihn kein Variationsprinzip gilt. Der Erwartungswert eines variationell gefundenen Spinors ist lediglich ein stationärer Punkt des Energiefunktionals und stellt keine obere Schranke für einen exakten Eigenwert des Operators dar.

Da die Lochzustände des Dirac-Operators bei noch tieferen Energien (unter $-mc^2$) als die gebundenen Zustände liegen, kann man die "Phantomzustände" auch als Mischungen aus gebundenen und Lochzuständen auffassen. Das heißt, daß dem Grundzustand eines gebundenen Systems nicht mehr der niedrigste Eigenwert der Matrixdarstellung entspricht, welcher oberhalb von $-mc^2$ liegt. In dem an sich "verbotenen" Intervall zwischen dem tiefsten exakten Eigenvert des gebundenen Systems und $-mc^2$ befinden sich noch Zustände, die schlechte (unvollständige) Darstellungen von höheren exakten Eigenwerten sind. Man erhält also bei der Matrixdarstellung des Dirac-Operators ein ungeordnetes Spektrum, welches nicht ohne weiteres eine Identifizierung der gesuchten Zustände erlaubt. Dies ist ein besonderes Problem, wenn man Mehrelektronensysteme mit einem SCF-Verfahren berechnen will /85,86/.

III.2 Modifizierungen der Dirac-Gleichung

Bei der Algebraisierung hat der Dirac-Operator zweifellos den Vorteil, daß er von vergleichsweise einfacher Form ist. Er läßt sich mit wenigen Arten von Matrixelementen darstellen, die auch bei Systemen von geringer Symmetrie einfach zu berechnen sind. Man kann für Mole-

küle wie bei nichtrelativistischen Rechnungen Gaußfunktionen als Basis nehmen und die entsprechenden Integrale in der üblichen Weise ausrechnen (siehe Anhang C).

Die Eigenschaften des Dirac-Operators, die im vorigen Abschnitt besprochen wurden, führen jedoch bei unmittelbarer Anwendung auf Moleküle zu teilweise sehr schlechten Ergebnissen (siehe Kap. V, Abschn. 3, sowie /87/).

Bei Atomen hilft die Abtrennung der Radialgleichung insofern, als man alle für die Darstellung der Wellenfunktion nötigen Winkelfunktionen separat behandelt, so daß die Basisdefekte sich nur noch bei den Radialfunktionen auswirken können.

Für Moleküle bedeutet jedoch die Abtrennung von Winkelkoordinaten eine wesentliche Symmetrierestriktion. Es ist daher wünschenswert, eine Modifizierung der Dirac-Gleichung zu haben, bei der Unbeschränkheit und Basisempfindlichkeit des Dirac-Operators nicht mehr zum tragen kommen, und die gleichzeitig nicht an bestimmte Symmetrien gebunden ist. Dazu ist es notwendig, die Kopplung zwischen großen und kleinen Komponenten der Eigenspinoren zu verringern und die Mischung von Teilchen- und Lochzuständen zu verhindern.

Letzteres erreicht man beispielweise indem man die Basis so wählt, daß nur der Teilraum des Hilbertraums aufgespannt wird, der die Teilchenzustände enthält. Eine solche Basis läßt sich durch die Anwendung geeigneter Projektionsoperatoren auf eine beliebige Ausgangsbasis gewinnen /88/.

Eine andere Möglichkeit besteht darin, den Dirac-Operator so zu verändern, daß er entweder nicht mehr auf den Raum der Lochzustände wirkt oder diese einem Bereich

des Spektrums zuordnet, der nicht oder nur wenig mit den Teilchenzuständen wechselwirkt. So etwas kann man mit einer Transformation des Dirac-Operators erreichen, die alle Teile des Operators, die auf die kleinen Komponenten der Wellenfunktion wirken, um einige Ordnungen in c heruntersetzt /89/, wie man es auch bei der Foldy-Wouthuysen-Transformation tut.

Etwas ähnliches bewirkt man, wenn man den Dirac-Operator, oder genauer gesagt die Dirac-Gleichung mit einem geeigneten Operator multipliziert:

$$A(D-W)\Psi = 0 \qquad (3.8)$$

Dadurch werden im allgemeinen sogenannte Dirac-Gleichungen zweiter Ordnung erzeugt. Gemeint sind damit Gleichungen, die den Impuls quadratisch enthalten und nicht linear, wie die originale Dirac-Gleichung.

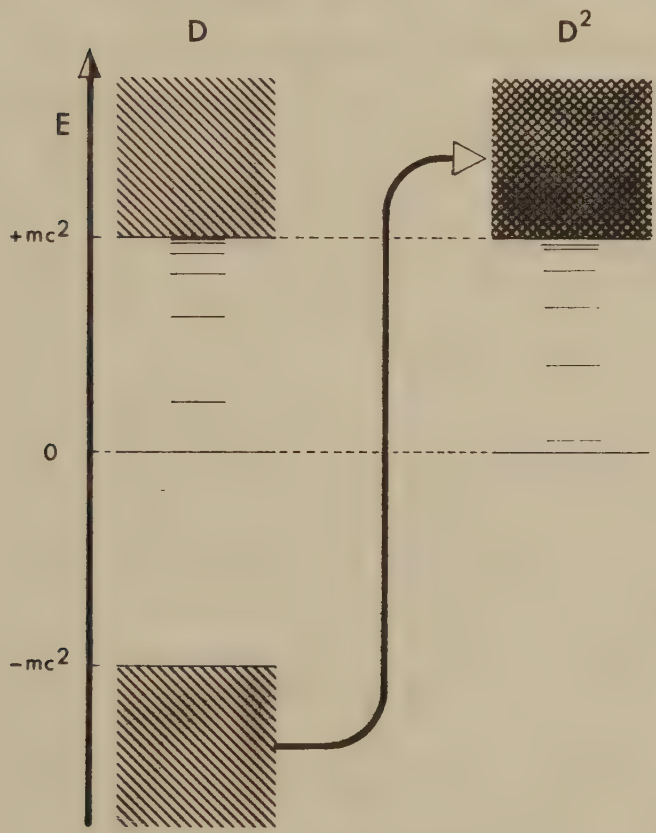
Die vorliegende Arbeit hat den Fall A = D zum Inhalt. Mit dieser Wahl ergibt sich eine Gleichung, die den quadrierten Dirac-Operator enthält:

$$D^2\Psi = DW\Psi = W^2\Psi \qquad (3.9)$$

Ψ ist weiterhin eine Lösung der originalen Dirac-Gleichung.

Das Quadrat des Dirac-Operators ist zwangsläufig nach unten beschränkt, da es nur noch positive Eigenwerte gibt. Anschaulich gesprochen hat man den negativen Teil des Spektrums um das Nullniveau nach oben geklappt, so daß die Kontinuumszustände von Teilchen und Löchern im selben Bereich des Spektrums liegen (siehe Abb. 2).

Abbildung 2 Schematische Darstellung der Eigenwertspektren von Dirac-Operator (D) und quadriertem Dirac-Operator (D^2). Die Einheit der Energie ist mc^2.



IV. Die quadrierte Dirac-Gleichung

IV.1 Die Terme der quadrierten Dirac-Gleichung

Aus Gleichung (3.9) erhält man mit (2.6):

$$D^2\Psi = W^2\Psi = (E^2+2mc^2E+m^2c^4)\Psi \qquad (4.1)$$

Für D^2 erhält man, wenn man berücksichtigt, daß

$$(\vec{\alpha}\vec{p})(\vec{\alpha}\vec{p}) = p^2+i\begin{pmatrix}\vec{\sigma} & 0\\ 0 & \vec{\sigma}\end{pmatrix}(\vec{p}\times\vec{p}) = p^2 \ ,$$

und

$$\alpha_r\beta+\beta\alpha_r = 0 \ ; \ r=x,y,z \ ,$$

sowie

$$\beta^2 = 1 \ ,$$

den folgenden Ausdruck:

$$D^2 = c^2p^2+2\beta mc^2V+c[\vec{\alpha}\vec{p}V+V\vec{\alpha}\vec{p}]+V^2+m^2c^4 .$$

Interessiert man sich nur für E und nicht für W, dann ist es zweckmäßiger, anstelle von (4.1)

$$\Omega\Psi = \frac{D^2-m^2c^4}{2mc^2}\Psi = \left(E+\frac{E^2}{2mc^2}\right)\Psi = \omega\Psi \qquad (4.2)$$

zu betrachten. Ω lautet dann:

$$\Omega = \frac{p^2}{2m}+\beta V+\frac{[\vec{\alpha}\vec{p},V]_+}{2mc}+\frac{V^2}{2mc^2} \qquad (4.3)$$

Der äußerst kritische Ruhemassenbeitrag zur Energie (siehe Seite 47) ist damit nicht mehr vorhanden.

Im nichtrelativistischen Grenzfall ($c\to\infty$) bleiben in (4.3) nur die ersten beiden Terme. Aus (4.2) wird:

$$\begin{pmatrix} \frac{p^2}{2m}+V & & & \\ & \frac{p^2}{2m}+V & & \\ & & \frac{p^2}{2m}-V & \\ & & & \frac{p^2}{2m}-V \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \varphi^1 \\ \varphi^2 \\ \varphi^3 \\ \varphi^4 \end{pmatrix} = E \begin{pmatrix} \varphi^1 \\ \varphi^2 \\ \varphi^3 \\ \varphi^4 \end{pmatrix} \qquad (4.4)$$

Die oberen beiden Zeilen von (4.4) sind jeweils die nichtrelativistische Schrödiger-Gleichung, deren Eigenwerte damit doppelt im Spektrum erscheinen. Dies entspricht der Spinentartung. Die unteren beiden Zeilen könnte man als Anti-Schrödinger-Gleichungen bezeichnen. Sie beschreiben ein entgegengesetzt geladenes Teilchen und haben als Lösungen nur Kontinuumszustände.

Die letzten beiden Terme in (4.3) enthalten c im Nenner. Sie tragen (für kleine Z) nur geringe Korrekturen zur Energie E bei. Der erste, $[\vec{\alpha}\vec{p},V]_-/(2mc)$, bewirkt die Kopplung zwischen großen und kleinen Komponenten der Wellenfunktion. Er hat dieselbe Blockstruktur wie der Kopplungsterm $c\vec{\alpha}\vec{p}$ in der originalen Dirac-Gleichung, ist jedoch gegenüber diesem um zwei Ordnungen in c verringert. Es ist also zu erwarten, daß die Schwierigkeiten, die sich bei der Matrixdarstellung des originalen Dirac-Operators aus $\vec{\alpha}\vec{p}$ ergeben, bei Ω von geringerer Bedeutung sind.

Der V^2-Term enthält c^2 im Nenner. Da er im Gegensatz zum Antikommutatorterm diagonal (im Dirac-Raum) ist, sollte sein Einfluß auf die Energie von gleicher Größenordnung wie bei letzterem sein.

Der Eigenwert ω von Ω ist eine Funktion von E (4.2). Man erhält E als Lösung einer quadratischen Gleichung:

$$0 = E^2+2mc^2E-2mc^2$$

$$E = -mc^2 \pm \sqrt{m^2c^4+2mc^2\omega} \qquad (4.5)$$

Um diesen Zusammenhang besser zu verstehen, muß man noch einmal den exakten Ausdruck für E als Eigenwert des Dirac-Operators im Coulombfeld (2.22) ansehen:

$$E = \frac{mc^2}{\sqrt{1+\left(\frac{Z}{n-k+\gamma}\right)^2}} - mc^2$$

$$\gamma = \sqrt{k^2-Z^2\alpha^2}$$

Bekanntlich wird γ imaginär, wenn $Z^2\alpha^2>k^2$. Für k=1 ergeben sich deshalb komplexe Eigenwerte wenn Z>137. Man ist also gezwungen, die Anwendung der Dirac-Gleichung auf Coulombpotentiale mit $Z\leq 137$ zu beschränken. γ ist damit immer positiv (zur Bedeutung negativer γ siehe /29,30/) und $E>-mc^2$. Die möglichen gebundenen Zustände liegen also zwischen $E=-mc^2$ und E=0.

Der quadrierte Dirac-Operator (D^2) hat mit der obigen Einschränkung (siehe hierzu auch Anhang A, Seite 138) für gebundene Zustände nur positive Eigenwerte:

$$W^2 = E^2+2mc^2E+m^2c^4 > 0 \qquad (4.6)$$

Für die Eigenwerte des Operators $\Omega=(D^2-m^2c^4)/(2mc^2)$ gilt:

$$\omega = E+\frac{E^2}{2mc^2} > -\frac{mc^2}{2} \qquad (4.7)$$

Bei der Berechnung von E aus ω mit (4.5) ergeben sich immer zwei Werte. Der Wert zum positiven Vorzeichen der Wurzel liegt oberhalb von $-mc^2$ und ist damit die gesuchte Energie. Der jeweils zum negativen Vorzeichen gehörende Wert ist ein Artefakt des Quadrierens und kann

verworfen werden, da er zur gleichen Eigenfunktion wie der Wert mit dem positiven Vorzeichen der Wurzel gehört. Der Wert hat also nichts mit Lochzuständen zu tun.

Setzt man (2.22) in (4.7) ein, dann erhält man:

$$\omega = -\frac{mc^2}{2}\frac{Z^2\alpha^2}{(n-k+\gamma)^2+Z^2\alpha^2} \; . \qquad (4.8).$$

Mit atomaren Einheiten (m=1, α=1/c, siehe Anhang E) vereinfacht sich der Ausdruck zu

$$\omega = -\frac{Z^2}{2}\frac{1}{(n-k+\gamma)^2+Z^2/c^2} = -\frac{Z^2}{2}\frac{1}{n^2+2(k-\gamma)(k-n)} \; . \qquad (4.9)$$

Für k=n oder k≈γ (nichtrelativistischer Grenzfall) wird daraus

$$\omega = -\frac{Z^2}{2n^2} \; ,$$

was genau die nichtrelativistische Energie im Coulombfeld ist. Da immer k>γ>0 und n≥k ist, gilt $|\omega| \geq Z^2/(2n^2)$

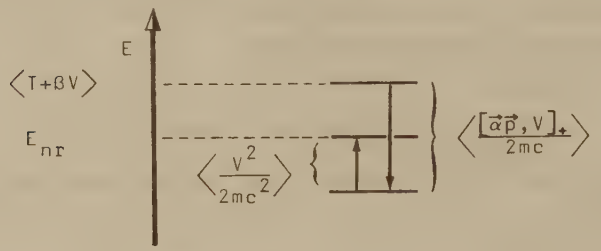
Die Zusammensetzung von ω aus den Termen von Ω (4.3) zeigt sich, wenn man den Erwartungswert von Ω mit einem exakten Eigenspinor der Dirac-Gleichung bildet. Mit einem $1s_{1/2}$-Spinor (x=-1, m_j=1/2, siehe Anhang A) ergibt sich

$$\begin{aligned} \langle\Omega\rangle &= \langle T\rangle + \langle\beta V\rangle + \left\langle\frac{[\vec{\alpha}\vec{p}, V]_+}{2mc}\right\rangle + \left\langle\frac{V^2}{2mc^2}\right\rangle \\ &= \frac{Z^2}{2}\frac{(2-\gamma)}{\gamma(2\gamma-1)} - Z^2 - 2\frac{Z^4}{c^2}\frac{1}{\gamma(2\gamma-1)} + \frac{Z^4}{c^2}\frac{1}{\gamma(2\gamma-1)} \qquad (4.10) \\ &= -\frac{Z^2}{2} \quad ; \qquad \gamma = \sqrt{1-\frac{Z^2}{c^2}} \; . \end{aligned}$$

Es gilt also:

$$\left\langle \frac{[\vec{\alpha}\vec{p},V]_+}{2mc} \right\rangle = -2\left\langle \frac{V^2}{2mc^2} \right\rangle \quad , \tag{4.11}$$

wobei im Rahmen dieser Arbeit nicht eindeutig geklärt werden konnte, ob diese Beziehung auch allgemein, zum Beispiel für Mehrelektronenatome und Moleküle gilt. Zumindest bei einem Einelektronenatom besteht jedoch im Grundzustand folgende Situation:



Bei der Anwendung der quadrierten Dirac-Gleichung auf Moleküle gibt es zwei Möglichkeiten, die Kernabstoßung zu berücksichtigen. Die einfachere Möglichkeit besteht darin, den Dirac-Operator ohne die Kernabstoßung zu quadrieren und anschließend zur elektronischen Energie die Kernabstoßung hinzu zu zählen.

Einige zusätzliche Terme erhält man jedoch, wenn man Ω aus der Dirac-Gleichung mit Kernabstoßung bildet:

$$\Omega_R = \frac{p^2}{2m}+\beta V+\beta\frac{1}{R}+\frac{[\vec{\alpha}\vec{p},V]_+}{2mc}+\frac{\left[\vec{\alpha}\vec{p},\frac{1}{R}\right]_+}{2mc}+\frac{V^2}{2mc^2}+\frac{\left[V,\frac{1}{R}\right]_+}{2mc^2}+\frac{\frac{1}{R^2}}{2mc^2} \tag{4.12}$$

mit

$$\frac{1}{R} = \sum_{s<t=1}^{M} \frac{Z_s \cdot Z_t}{|\vec{r}_s-\vec{r}_t|},$$

wobei M die Zahl der Kerne im Molekül ist. Da 1/R nicht auf die Elektronenkoordinaten wirkt, vertauscht dieser Operator mit allen anderen Teilen des Dirac-Operators.

Man kann daher auch schreiben:

$$\Omega_R = \Omega + \frac{1}{mc^2 R}(c\vec{\alpha}\vec{p} + V + \beta mc^2) + \frac{1}{2mc^2 R^2} \quad . \qquad (4.13)$$

Das heißt, Ω_R ist lediglich eine Linearkombination aus Ω und dem Dirac-Operator. Da Ω und der Dirac-Operator dieselben gebundenen Eigenzustände haben, muß dies auch für Ω und Ω_R gelten. Aus diesem Grunde ist es an sich nicht nötig, sich mit Ω_R zu befassen. Interessiert man sich jedoch für den relativistischen Virialsatz (siehe Anhang B), dann muß man die Zusatzterme in Ω_R berücksichtigen.

IV.2 Die quadrierte Dirac-Gleichung im Mehrelektronenfall

Im Rahmen des SCF-Formalismus kann man auch die quadrierte Dirac-Gleichung auf Mehrelektronensysteme anwenden. Die Wellenfunktion wird, wie bei der originalen Dirac-Gleichung, als Slaterdeterminante aus vierkomponentigen Einelektronenspinoren (2.40) angesetzt. Damit wird aus Ω (4.3) ein effektiver Einelektronenoperator gebildet, wobei V durch

$$F = V + G = V + \sum_j^N (J_j - K_j) \qquad (4.14)$$

ersetzt wird. Dies entspricht dem Quadrieren jeder einzelnen Dirac-Hartree-Fock-Gleichung, und nicht dem Quadrieren des gesamten Mehrelektronenoperators:

$$\Omega_{eff} = \frac{p^2}{2m} + \frac{[\beta, F]_+}{2} + \frac{[\vec{\alpha}\vec{p}, F]_+}{2mc} + \frac{F^2}{2mc^2} \qquad (4.15a)$$

$$= \frac{p^2}{2m} + \beta V + \frac{[\vec{\alpha}\vec{p}, V]_+}{2mc} + \frac{V^2}{2mc^2}$$

$$+ \frac{[\beta, G]_+}{2} + \frac{[\vec{\alpha}\vec{p}, G]_+}{2mc} + \frac{[V, G]_+ + G^2}{2mc^2} \qquad (4.15b)$$

$$\Omega_{eff} = \Omega + \sum_j^N \left\{ \frac{\left[\beta,(J_j-K_j)\right]_+}{2} + \frac{\left[\vec{\alpha}\vec{p},(J_j-K_j)\right]_+}{2mc} \right.$$

$$\left. + \frac{\left[V,(J_j-K_j)\right]_+}{2mc^2} + \sum_k^N \frac{(J_j-K_j)(J_k-K_k)}{2mc^2} \right\} \qquad (4.15c)$$

N ist die Zahl der Elektronen. Die Operatoren J und K sind durch (2.44a,b) gegeben.

Die Bildung des G^2-Operators ist ein problematischer Punkt bei der quadrierten Dirac-Gleichung. Die exakte Berechnung von G^2 ist praktisch kaum durchführbar. Es hat sich jedoch bei der Anwendung gezeigt, daß man diesen Operator als Matrizenprodukt (unter der Annahme einer Vollständigkeitsrelation) recht gut annähern kann (siehe Abschn. IV.4 und Seite 63).

Die zu (4.15) gehörenden Hartree-Fock-Gleichungen lauten:

$$\left\{ \frac{p^2}{2m} + \frac{\left[\beta,F\right]_+}{2} + \frac{\left[\vec{\alpha}\vec{p},F\right]_+}{2mc} + \frac{F^2}{2mc^2} \right\} \varphi_i = \omega_i \varphi_i \ . \qquad (4.16)$$

Die Spinorenergien erhält man aus den ω_i entsprechend (4.5):

$$\epsilon_i = -mc^2 + \sqrt{m^2c^4 + 2mc^2\omega_i} \ , \qquad (4.17)$$

und für die Gesamtenergie gilt:

$$E_{ges} = \sum_i^N (\epsilon_i - \tfrac{1}{2}\langle\varphi_i|G|\varphi_i\rangle) \ . \qquad (4.18)$$

Durch die Formulierung von (4.16) mit einfach zu besetzenden Spinoren erhält man ein sogenanntes "unrestricted" SCF-Schema. Das heißt, es ist keinerlei Symmetrie

vorausgesetzt, auch nicht die Entartung der Einelektronenniveaus zu einem gegebenen j mit gleichem $|m_j|$ (Kramers-Entartung der Einelektronenniveaus). Eine solche Entartung findet man zwar bei Systemen mit nur abgeschlossenen Elektronenschalen (closed shells). Bei offenschaligen Systemen (open shells) führt (4.16) jedoch automatisch zur Spinpolarisation, da der Austauschoperator für einen einzelnen Spinor auch von m_j abhängt. Ausführlich erläutert wird dies am Beispiel des Li-Atoms (Kap. V, Abschn. 5).

Es ist natürlich möglich, auch bei einem relativistischen SCF-Verfahren, welches mit einer Basisentwicklung der Wellenfunktion arbeitet, die Kramers-Entartung der Einelektronenniveaus auszunutzen und ein "restricted" SCF-Schema zu definieren. Dies führt jedoch auf einen recht komplizierten Formalismus /90,91/.

IV.3 Matrixdarstellung des Operators Ω

In der Basis (3.5) sind die Operatoren $T=p^2/(2m)$, βV und V^2 blockdiagonal in den vier Komponenten:

$$T_{ij}^{\rho\rho} = \int \xi_i^* \frac{p^2}{2m} \xi_j d\tau \quad ; \quad \rho=1,2,3,4 \tag{4.19a}$$

$$(\beta V)_{ij}^{\rho\rho} = \int \xi_i^* V \xi_j d\tau \quad ; \quad \rho=1,2$$

$$(\beta V)_{ij}^{\rho\rho} = -\int \xi_i^* V \xi_j d\tau \quad ; \quad \rho=3,4 \tag{4.19b}$$

$$(V^2)_{ij}^{\rho\rho} = \int \xi_i^* V^2 \xi_j d\tau \quad ; \quad \rho=1,2,3,4 \tag{4.19c}$$

sowie $T_{ij}^{\rho\sigma}=(\beta V)_{ij}^{\rho\sigma}=(V^2)_{ij}^{\rho\sigma}=0$ für $\rho\neq\sigma$ mit $i,j\in\{1,2,\ldots,N\}$.

Der Antikommutator $[\vec{\alpha}\vec{p},V]_+$ hat die gleiche Blockstruktur wie $\vec{\alpha}\vec{p}$ (3.7):

$$[\vec{\alpha}\vec{p},V]_+ = \begin{pmatrix} 0 & 0 & [p_z,V]_+ & [p_x-ip_y,V]_+ \\ 0 & 0 & [p_x+ip_y,V]_+ & -[p_z,V]_+ \\ [p_z,V]_+ & [p_x-ip_y,V]_+ & 0 & 0 \\ [p_x+ip_x,V]_+ & -[p_z,V]_+ & 0 & 0 \end{pmatrix} \tag{4.20a}$$

mit

$$([p_\nu,V]_+)_{kl} = \frac{\hbar}{i}\int \xi_k^*\left(\frac{\partial}{\partial q_\nu}V+V\frac{\partial}{\partial q_\nu}\right)\xi_l\,d\tau \;;\; \nu=x,y,z. \tag{4.20b}$$

Bei (4.19c) und (4.20) handelt es sich um die Matrixdarstellungen von Operatorprodukten. Unter der Voraussetzung einer vollständigen Basis sind diese Ausdrücke äquivalent zu den entsprechenden Produkten der Matrixdarstellungen der beteiligten Operatoren:

$$(V^2)_{ij} = \sum_{k,\sigma} V_{ik}|k\sigma\rangle\langle k\sigma|V_{kj} \tag{4.21}$$

$$([\vec{\alpha}\vec{p},V]_+)_{ij} = \sum_{k,\sigma} (\vec{\alpha}\vec{p})_{ik}|k\sigma\rangle\langle k\sigma|V_{kj}+V_{ik}|k\sigma\rangle\langle k\sigma|(\vec{\alpha}\vec{p})_{kj} \tag{4.22}$$

Die Matrixdarstellung von $[\vec{\alpha}\vec{p},V]_+$ hat natürlich ähnliche Eigenschaften wie diejenige von $\vec{\alpha}\vec{p}$. Auch hier gibt es nur dann nichtverschwindende Matrixelemente, wenn Basisfunktionen zu l und mindestens noch $l'=l\pm1$ vorhanden sind. Für alle anderen Anteile von Ω gilt das nicht.

IV.4 Matrixdarstellung von Ω im Hartree-Fock-Schema

Zusätzlich zu den Operatoren im Einelektronenfall erscheinen jetzt noch die Produkte mit der Elektronenwechselwirkung G=J-K. Die Matrixdarstellung von G hat folgende Struktur:

$$G = \begin{pmatrix} J-K^{11} & -K^{12} & -K^{13} & -K^{14} \\ -K^{21} & J-K^{22} & -K^{23} & -K^{24} \\ -K^{31} & -K^{32} & J-K^{33} & -K^{34} \\ -K^{41} & -K^{42} & -K^{43} & J-K^{44} \end{pmatrix} . \qquad (4.23)$$

Dabei ist $J=J^{11}+J^{22}+J^{33}+J^{44}$. Weitere Einzelheiten der Matrixdarstellung von G sind im Anhang D zu finden.

β vertauscht zwar mit J, nicht aber mit K. K enthält Anteile, die mit β antikommutieren. Es gilt:

$$\langle i\varrho|\beta K+K\beta|j\sigma\rangle = \langle i\varrho|\beta K|j\sigma\rangle+\langle i\varrho|K\beta|j\sigma\rangle$$

$$= \sum_{l,\tau} \langle i\varrho|\beta|l\tau\rangle\langle l\tau|K|j\sigma\rangle+\langle i\varrho|K|l\tau\rangle\langle l\tau|\beta|j\sigma\rangle$$

Da β im Dirac-Raum diagonal ist, gibt es nur dann nichtverschwindende Matrixelemente, wenn die Komponentenindices gleich sind. Der Einfachheit halber seien die $|m\gamma\rangle$ Funktionen des Typs (3.5). Man erhält dann:

$$\langle i\varrho|[\beta,K]_+|j\sigma\rangle = \langle i\varrho|\beta|i\varrho\rangle\langle i\varrho|K|j\sigma\rangle+\langle i\varrho|K|j\sigma\rangle\langle j\sigma|\beta|j\sigma\rangle$$

$$= \langle i\varrho|K|j\sigma\rangle\{\langle i\varrho|\beta|i\varrho\rangle+\langle j\sigma|\beta|j\sigma\rangle\} \qquad (4.24)$$

Wegen (3.6c) heben sich die beiden Matrixelemente von β weg, wenn ϱ zu einer großen und σ zu einer kleinen Komponente gehört, oder umgekehrt. In allen anderen Fällen sind die beiden Matrixelemente gleich. Da es sich um Elemente der S-Matrix handelt, ergibt sich schließlich für den Antikommutator aus β und G folgende Struktur:

$$\tfrac{1}{2}[\beta,G]_+ = \begin{pmatrix} (J-K^{11})S & -K^{12}S & 0 & 0 \\ -K^{21}S & (J-K^{22})S & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -(J-K^{33})S & K^{34}S \\ 0 & 0 & K^{43}S & -(J-K^{44})S \end{pmatrix} \tag{4.25}$$

Betrachtet man in analoger Weise den Antikommutator von $\vec{\alpha}\vec{p}$ mit G (bzw. K)

$\langle i\varrho|[\vec{\alpha}\vec{p},K]_+|j\sigma\rangle$

$$= \sum_{l,\tau} \langle i\varrho|\vec{\alpha}\vec{p}|l\tau\rangle\langle l\tau|K|j\sigma\rangle + \langle i\varrho|K|l\tau\rangle\langle l\tau|\vec{\alpha}\vec{p}|j\sigma\rangle \ ,$$

dann gilt hier, daß $\vec{\alpha}\vec{p}$ nur Matrixelemente zwischen großen und kleinen Komponenten hat (3.7). Das heißt aber, daß zu allen Kombinationen von ϱ und σ nichtverschwindende Matrixelemente möglich sind, inbesondere auch Diagonalblöcke, die es im Einelektronenfall nicht gibt (4.20a). Das gleiche gilt für G^2.

IV.5 Relativistisches SCF-Programm auf der Basis von Ω

Um Atome und Moleküle mit Hilfe von (4.2) oder (4.16) berechnen zu können, wurde ein Computerprogramm (FORTRAN) für die Lösung der algebraisierten Gleichungen in der Basis von einfachen Gaußfunktionen (gaussian lobe-functions) geschrieben. Die dazu nötigen Integrale sind, soweit sie nicht schon in der Literatur /92,93/ aufgeführt sind, im Anhang C angegeben.

Für den Einelektronenfall wurde für die Operatoren $[\vec{\alpha}\vec{p},V]_+$ und V^2 sowohl die exakte Form als auch die Darstellung durch Matrixprodukte programmiert. Im Mehrelektronenfall ist für die Terme $[\vec{\alpha}\vec{p},G]_+$ und $F^2-V^2=G^2+GV+VG$

nur die Matrixmultiplikation vorgesehen, um die aufwendige Berechnung der entsprechenden Integrale zu umgehen.

In einer nichtorthogonalen Basis hat man bei der Bildung der Matrixprodukte die inverse Überlappungsmatrix S^{-1} jeweils zwischen die beiden Operatoren einzufügen, um die Eigenwertgleichung von Ω zu erhalten:

$$D\Psi = WS\Psi$$

$$DS^{-1}D\Psi = WDS^{-1}S\Psi = WD\Psi \qquad (4.26)$$

$$= W^2S\Psi$$

$$\Omega\Psi = \frac{1}{2mc^2}(DS^{-1}D-m^2c^4)\Psi \qquad (4.27)$$

Bei komplexen Operatoren sind deshalb die folgenden Ausdrücke zu bilden:

$$AS^{-1}B = (A^{re}+iA^{im})S^{-1}(B^{re}+iB^{im})$$

$$= A^{re}S^{-1}B^{re}-A^{im}S^{-1}B^{im}+i(A^{re}S^{-1}B^{im}+A^{im}S^{-1}B^{re}) \qquad (4.28)$$

Da es sich bei S^{-1} um eine blockdiagonale Matrix handelt, hat sie keinen Einfluß auf die Blockstruktur der Operatoren.

Wendet man (4.28) auf (4.25) an, dann fallen alle S-Matrixelemente weg, da

$$S^{-1}\cdot S = 1$$

Das oben erwähnte Programm ist in Anlehnung an das nichtrelativistische SCF-Programm des Lehrstuhls für Theoretische Chemie an der Ruhr-Universität Bochum geschrieben worden. Die Unterprogramme zur Generierung der Basis und der Berechnung der Intgrale der Elektronenwechselwirkung wurden daraus übernommen.

Zur besseren Kernspeichernutzung besteht das Programm aus zwei selbständigen Teilen. Im ersten Teil wird die Basis aus den Eingabedaten aufgestellt. Ferner werden alle Integrale berechnet und die Operatoren vorbereitet, die nicht von der Dichte abhängen. Die S^{-1}-Matrix wird durch Inversion der S-Matrix mit dem Gauß-Algorithmus gebildet. Die Übergabe der Daten an den zweiten Teil des Programms erfolgt über Dateien.

Im zweiten Teil des Programms wird zunächst das jeweilige Einelektronenproblem gelöst. Dazu wird eine Basis des Typs (3.5) aufgestellt und nach dem Schmidtschen Verfahren orthogonalisiert. Nachdem Ω in diese Basis transformiert worden ist, werden Eigenwerte und Eigenvektoren (Eigenspinoren) durch eine Jacobi-Diagonalisierung gewonnen. Das Jacobi-Verfahren wurde gewählt, da es besonders stabil gegenüber numerisch ungünstigen Matrizen ist, und auch symmetriebedingte Entartung aufrechterhalten kann. Die Ω-Matrix ist numerisch ungünstig, da durch $[\vec{\alpha}\vec{p},V]_-$ große Elemente weitab der Diagonalen vorhanden sind. Wegen der Kramers-Entartung tritt jeder Eigenwert mindestens zweifach auf. Das Unterprogramm zur Jacobi-Diagonalisierung wurde ebenfalls aus dem oben erwähnten nichtrelativistischen SCF-Programm in etwas abgewandelter Form übernommen.

Die Lösungen des Einelektronenproblems werden als Startspinoren für die anschließende SCF-Rechnung benutzt. Dabei werden die energetisch tiefsten Spinoren für die Coulomb- und Austauschdichte verwandt. Um einer schlechten Konvergenz der SCF-Zyklen durch anfängliche Fehlbesetzungen vorzubeugen, können die Spinoren nach Symmetriekriterien sortiert werden.

Die Spinoren in ihrer Gesamtheit bilden die Matrix der Transformation, der Ω vor der Diagonalisierung unterzo-

gen werden muß (Transformation in eine orthogonale Basis). Auch in allen folgenden SCF-Iterationen besteht die Transformationsmatrix der n-ten Iteration aus den Eigenspinoren der n-1-ten Iteration, wodurch sich die Konvergenz des SCF-Verfahrens ebenfalls verbessert.

Da kein einfacher Zusammenhang zwischen dem Erwartungswert von Ω_{eff} (4.15) mit der Gesamtdichte (Dichte aller besetzten Spinoren) und der Gesamtenergie (4.18) besteht, also ein Analogon zu (2.41), wird die Konvergenz der Iterationen an den Eigenwerten ω_i überprüft. Die Bedingung für den Abbruch der Iterationen lautet:

$$\left| \frac{\omega_i^{(n)} - \omega_i^{(n-1)}}{\omega_i^{(n)}} \right| < 10^{-9} , \qquad (4.29)$$

wobei dieses Kriterium auf die Eigenwerte aller besetzten Spinoren angewandt wird. Die Division durch $\omega_i^{(n)}$ ist notwendig um auch Eigenwerte, die zu verschiedenen Hauptquantenzahlen gehören und sich in ihren Beträgen stark unterscheiden, mit gleicher relativer Genauigkeit zu erhalten.

Das Programm ist so angelegt, daß mindestens eine komplexe Dreiecksmatrix und zwei komplexe Vektoren der Dimension 4N gleichzeitig im Kernspeicher resident sein müssen. Die zur Verfügung stehenden Rechenanlagen erlaubten ein maximales N von 44, das heißt eine Dimension der Ω-Matrix von 176.

Die rechenzeitbestimmenden Teile des Programms sind:

1. Bildug der Produktoperatoren (64% der Rechenzeit),
2. Transformation der Ω-Matrix (23% der Rechenzeit).

Die Gesamtrechenzeiten liegen mit größtmöglicher Basis bei rund

30 Minuten für ein Einelektronenatom (44 Basisfunktionen),

2 Stunden für ein zweiatomiges Einelektronenmolekül (42 Basisfunktionen),

11 Stunden für ein Zweielektronenatom (44 Basisfunktionen, 10 SCF-Iterationen),

12 Stunden für ein zweiatomiges Zweielektronenmolekül (40 Basisfunktionen, 14 SCF-Iterationen),

17 Stunden für ein Vierelektronenatom (44 Basisfunktionen, 17 SCF-Iterationen).

Das Programm wurde auf dem Telefunken-Rechner TR440 (48 Bit-Arithmetik) des Rechenzentrums der Ruhr-Universität Bochum entwickelt und ausgetestet. Auf derselben Anlage entstand zusätzlich ein Programm zur Berechnung von Einelektronensystemen mit der originalen Dirac-Gleichung. Die Ergebnisse der quadrierten Dirac-Gleichung wurden auf der Interdata 8/32-Anlage (64 Bit-Arithmetik bei doppelter Genauigkeit) des Lehrstuhls für Theoretische Chemie der Ruhr-Universität Bochum erhalten.

V. Anwendungen der quadrierten Dirac-Gleichung

Eines der ersten Probleme, denen man bei relativistischen Rechnungen mit Gaußfunktionen begegnet, ist die Auswahl der Exponenten. Da es noch keine standardisierten relativistischen Basen gibt, bleiben im Grunde nur zwei Möglichkeiten.

Man kann versuchen, exakte Lösungen der Dirac-Gleichung oder DHF-Spinoren anzupassen, was allerdings ein recht aufwendiges Verfahren ist.

Alternativ dazu kann man (zumindest für kleine Z) von nichtrelativistischen Basen ausgehen und diese modifizieren und/oder erweitern.

V.1 Konstruktion von Basen für Ω

Da im Falle einer vollständigen Basis Der Dirac-Operator und Ω gleiche Eigenfunktionen haben, würde man erwarten, daß eine Basis, die für den Dirac-Operator geeignet ist, auch bei Ω gute Ergebnisse bringt. Dies hat sich leider nicht bestätigt. Rechnungen am O^{7+}-Atom mit Gaußbasen (vom H-Atom /94/), die auf den für den Dirac-Operator optimalen Slater-Exponenten von 8.014 "gescaled" worden waren, ergaben bei der Dirac-Gleichung Abweichungen von rund 10% gegenüber der exakten Lösung im relativistischen Beitrag zur Gesamtenergie, während bei Ω Abweichungen von 50% nie unterschritten wurden. Offenbar sind die Anforderungen an die Basis beim Dirac-Operator etwas anders als bei Ω. In der vorliegenden Arbeit wurden ausschließlich Basen verwendet, die auf die Belange von Ω zugeschnitten sind.

Da die führenden Terme in Ω T und βV sind, benötig man zumindest für diese Terme eine Basis, die auch für

nichtrelativistische Rechnungen geeignet ist. Um das richtige Verhalten am Ursprung (unendliche Singularität für $\kappa=\pm 1$, siehe Seite 29) simulieren zu können, sind zusätzlich "steile" Funktionen erforderlich, das heißt Funktionen mit großen Exponenten. Da aber Gaußfunktionen am Ursprung endlich sind und die Steigung Null haben, wird man auch mit sehr hohen Exponenten die Singularitäten nicht richtig beschreiben können. Gute Ergebnisse sind also nur da zu erwarten, wo die Einflüsse der Singularitäten sich entweder kompensieren oder ein geringes Gewicht haben.

Für die Anwendungsbeispiele in der vorliegenden Arbeit wurden die Basen wie folgt aufgestellt. Als Grundstock diente jeweils eine Huzinaga-Basis. Für die Einelektronenatome handelte es sich dabei um Wasserstoffbasen /94/, die auf die jeweilige Kernladung "gescaled" wurden. Die "steilen" Ergänzungen sind so gewählt worden, daß sie die Abstufung der darunterliegenden Exponenten möglichst harmonisch weiterführen. Bei den Huzinaga-Basen liegt der Quotient zweier aufeinanderfolgender Exponenten zwischen 5 und 7. Für die Abstufung der zusätzlichen Exponenten haben sich Quotienten zwischen 7 und 10 als optimal erwiesen. Bei zu großen Quotienten (z. B. 13) entstehen "Lücken" in der Basis, und die Gesamtenergie wird schlechter.

Die Basen für Zweielektronenatome wurden auf dieselbe Weise gewonnen, nur mit dem Unterschied, daß hier Heliumbasen den Ausgangspunkt bildeten.

Die gefundenen Exponenten wurden sowohl für s- als auch p-Funktionen verwandt.

Die Bezeichnung der Basen entspricht folgendem Schema:

$$(\mu+m/\nu+n/k)$$

Vor dem ersten Schrägstrich ist die s-Basis, dann die p- und als letztes die d-Basis angegeben. Dabei geben m und n die Zahl der nichtrelativistischen Gaußexponenten (=Größe der Huzinaga-Basis) an, und μ und ν die Zahl der "steilen" Ergänzungsexponenten. k gibt die Zahl der d-Exponenten an. Der Standardfall ist, daß $\mu=\nu$ und m=n, das heißt die Exponenten im s- und im p-Teil der Basis sind identisch.

In einigen Beispielen wurden auch Spinoren der Hauptquantenzahl 2 betrachtet. Dazu waren noch zusätzliche "flache" Exponenten nötig. Die Bezeichnung solcher Basen lautet:

$$(\mu+m+a/\nu+n+b) \ .$$

a und b geben die Anzahl der "flachen" s- bzw. p-Funktionen an. In den Beispielen dieser Arbeit ist immer a=b.

Basiskontraktionen sind, wo sie verwendet werden, in eckigen Klammern angegeben:

$$[\alpha,axl/\beta,bxl] \ .$$

Die griechischen Buchstaben symbolisieren, daß die ersten α s-Funktionen und die ersten β p-Funktionen zu je einen Gruppe kontrahiert worden sind (siehe auch Anhang C). a und b geben die Zahl der unkontrahierten Basisfunktionen an.

V.2 Einelektronenatome

Als Einelektronenatome wurden das H-Atom und das O^{7+}-Atom untersucht. Die Basen für das H-Atom sind in Tabelle 7 aufgeführt. Tabelle 8 enthält die entsprechenden nichtrelativistischen Gesamtenergien und die relativistischen Korrekturen. ΔE_{rel} (1.1) ist für Ω (4.3) sowohl mit den exakten Operatorprodukten als auch mit den

Tabelle 7 H-Atom, Basen

	Exponenten	enthalten in den Basen
3er-Basis	4.50038 .681277 .151374	A,B,C,D
Ergänzungen zur 3er-Basis	41.9	B
	1293.7 196.00 29.700	C
	8538.4 1293.7 196.00 29.700	D
6er-Basis	68.1600 10.2465 2.34648 .673320 .224660 .082217	E,F
Ergänzungen zur 6er-Basis	602.	E
	60000. 6000. 602.	F

Tabelle 7 (Fortsetzung)

	Exponenten	enthalten in der Basis
3+8er-Basis	270.610	G
	43.9302	
	9.89118	
	2.76518	
	.886632	
	.315278	
	.123655	
	.052542	
	92819.3	G
	13259.9	
	1894.27	

Tabelle 8 H-Atom. Nichtrelativistische Gesamtenergien, relativistische Korrekturen und Erwartungswerte des Grundzustandes. Alle Angaben in a.u.

Basis	E_{nr}	Ω, exakt ΔE_{rel}	Ω, exakt $\langle \frac{[\vec{\alpha}\vec{p}, V]_+}{2mc} \rangle$	Ω, exakt $\langle \frac{V^2}{2mc^2} \rangle$	Ω, Matrixprodukte ΔE_{rel}	Ω, Matrixprodukte $\langle \frac{[\vec{\alpha}\vec{p}, V]_+}{2mc} \rangle$	Ω, Matrixprodukte $\langle \frac{V^2}{2mc^2} \rangle$	Dirac-Op. ΔE_{rel}
A 3/3	-0.496979	-0.000000	-0.000089	0.000051	-0.000005	-0.000084	0.000044	-0.000009
B 1+3/1+3	-0.498293	-0.000004	-0.000105	0.000053	-0.000006	-0.000103	0.000050	-0.000009
C 3+3/3+3	-0.498360	-0.000006	-0.000105	0.000053	-0.000006	-0.000105	0.000053	-0.000010
D 4+3/4+3	-0.498361	-0.000006	-0.000105	0.000053	-0.000006	-0.000105	0.000053	-0.000010
E 1+6/1+6	-0.499965	-0.000006	-0.000105	0.000053	-0.000007	-0.000105	0.000052	-0.000009
F 3+6/3+6	-0.499966	-0.000006	-0.000106	0.000053	-0.000006	-0.000106	0.000053	-0.000009
G 3+8/3+8	-0.499995	-0.000007	-0.000106	0.000053	-0.000007	-0.000106	0.000053	-0.000009
theoretisch[a]	-0.500000	-0.000007	-0.000107	0.000053	-0.000007	-0.000107	0.000053	-0.000007

a) Aus exakten Lösungen von Schrödinger- und Dirac-Gleichung.

Matrixprodukten angegeben. In beiden Fällen sind die Erwartungswerte der "relativistischen" Terme $[\vec{\alpha}\vec{p},V]_+/(2mc)$ und $V^2/(2mc^2)$ aufgeführt. Die letzte Spalte enthält ΔE_{rel} aus Rechnungen mit dem originalen Dirac-Operator (2.8, 3.2).

Es fällt auf, daß die Ergebnisse vom Dirac-Operator nur eine geringe Basisabhängigkeit zeigen und obendrein 2×10^{-6} bis 3×10^{-6} zu tief liegen. Der Verdacht, daß es sich um einen Programmfehler handelt, konnte durch Vergleiche mit Rechnungen anderer Autoren /73/ ausgeschlossen werden. Entscheidend ist hier offenbar die besondere Wahl der Basen, insbesondere die Tatsache, daß für s- und p-Funktionen die gleichen Exponenten verwandt wurden. Daß ΔE_{rel} beim Dirac-Operator zu groß herauskommt, ist darüberhinaus ganz einfach eine Folge der Nichtbeschränktheit (siehe Kap. III, Abschn. 1).

Der Vergleich von Ω (exakt) mit Ω(Matrixprodukt) zeigt, daß zumindest bei kleinen Basen ΔE_{rel} beim Matrixprodukt etwas besser ist. Offenbar kompensieren sich hier zum Teil die Basisfehler. Bei den großen Basen F und G unterscheiden sich die beiden Varianten nicht mehr.

Betrachtet man die Erwartungswerte, dann erweist sich V^2 als weitgehend basisunabhängig. Der Antikommutator $[\vec{\alpha}\vec{p},V]_+$ zeigt dagegen größere Schwankungen. Das erklärt sich dadurch, daß dieser Operator ähnliche Eigenschaften wie $\vec{\alpha}\vec{p}$ (siehe Kap. III, Abschn. 1) hat.

Vergleicht man die Basen untereinander, dann sieht man zum Beispiel bei B,C und E,F, daß die Bedeutung der "steilen" Funktionen mit der Basisgröße abnimmt.

Weitere Einzelheiten können den Tabellen 9 und 10 entnommen werden. Dort sind aufgeführt:

Tabelle 9

$$q_1 = -\frac{2\left\langle \frac{V^2}{2mc^2} \right\rangle}{\left\langle \frac{[\vec{\alpha}\vec{p}, V]_+}{2mc} \right\rangle}$$

$$q_2 = -\frac{\langle V \rangle}{\langle c\vec{\alpha}\vec{p} \rangle}$$

$$q_3 = \frac{\langle D \rangle}{E_{Dirac}}$$

Tabelle 10

$$q_2' = \frac{\langle D \rangle}{\langle \beta' mc^2 \rangle} \quad \text{bzw.} \quad q_2' = \frac{E_{Dirac}}{\langle \beta' mc^2 \rangle} \; .$$

Der exakte Wert aller dieser Quotienten ist Eins (siehe Anhang B und (4.11)). q_1 ist ein Maß für die Qualität der Beschreibung der einzelnen Terme von Ω durch die jeweilige Basis. Man sieht, daß die Matrixprodukte den exakten Operatoren auch bei großen Basen etwas überlegen sind. Vergleicht man dies mit den Erwartungswerten in Tabelle 8, dann zeigt sich, daß bei den Matrixprodukten beide Terme von etwa gleicher Qualität sind, während bei der exakten Variante V^2 besser dargestellt wird als $[\vec{\alpha}\vec{p}, V]_+$.

q_2 und q_2' repräsentieren die Erfüllung des relativistischen Virialsatzes (siehe Anhang B). Im Zusammenhang mit Ω bezieht sich q_2' auf den Erwartungswert des Dirac-Operators, gebildet mit der Eigenfunktion von Ω. Ganz offensichtlich weicht sowohl bei Ω als auch beim Dirac-Operator q_2' mehr vom theoretischen Wert ab als q_2. Das bedeutet, daß Basisfehler einen größeren Einfluß auf $\langle \beta' mc^2 \rangle$ als auf $\langle c\vec{\alpha}\vec{p} \rangle$ oder $\langle V \rangle$ (vergl. /73/ und Kap. III, Abschn. 1) haben. Die vergleichsweise guten Werte von q_2 weisen außerdem darauf hin, daß sich Basisfehler in $\langle c\vec{\alpha}\vec{p} \rangle$ und $\langle V \rangle$ gegenseitig kompensieren können. Der relativistische Virialsatz ist deshalb nur in der q_2' entsprechenden Form (B.7b) ein brauchbares Kriterium.

Tabelle 9 H-Atom. Quotienten verschiedener Erwartungswerte des Grundzustandes. Siehe Erläuterungen im Text auf Seite 74.

	Basis	Ω, exakt			Ω, Matrixprodukte			Dirac-Op.
		q_1	q_2	q_3	q_1	q_2	q_3	q_2
A	3/3	1.138273	0.999994	1.000000	1.043038	1.004679	1.002208	1.000004
B	1+3/1+3	1.051196	0.996994	1.000070	1.018885	0.997958	1.000085	0.996322
C	3+3/3+3	1.013740	0.996847	1.000144	1.007071	0.997844	1.000067	0.996081
D	4+3/4+3	1.009137	0.996879	1.000142	1.006688	0.997904	1.000083	0.996080
E	1+6/1+6	1.013494	1.000034	1.000002	1.004218	1.000056	1.000005	1.000035
F	3+6/3+6	1.004489	1.000495	1.000003	1.003443	1.000533	1.000002	1.000032
G	3+8/3+8	1.002063	1.000112	1.000000	1.000807	0.999586	1.000001	1.000015
theoretisch				1.000000				

Tabelle 10 H-Atom. Quotienten $q_2'=E_{Dirac}/\langle\beta' mc^2\rangle$. Siehe Erläuterungen im Text auf Seite 74.

Basis	Ω exakt	Ω Matrixpr.	Dirac-Op.
A 3/3	.9999884	1.009382	1.000009
B 1+3/1+3	.9939844	.9959087	.9926432
C 3+3/3+3	.9936895	.9956805	.9921616
D 4+3/4+3	.9937535	.9958001	.9921595
E 1+6/1+6	1.000067	1.000112	1.000069
F 3+6/3+6	1.000990	1.001067	1.000064
G 3+8/3+8	1.000224	.9991730	1.000031
theoretisch		1.000000	

Tabelle 11 H-Atom. Erwartungswerte von r^2 und relativistische Korrekturen für den Grundzustand. Alle Angaben in a_o^2.

Basis	$\langle r^2 \rangle_{nr}$	exakt $\Delta\langle r^2 \rangle_{rel}$	Ω Matrixpr. $\Delta\langle r^2 \rangle_{rel}$
A 3/3	2.92261	-0.00003	-0.00006
B 1+3/1+3	2.90647	-0.00006	-0.00007
C 3+3/3+3	2.90435	-0.00007	-0.00007
D 4+3/4+3	2.90433	-0.00004	-0.00003
E 1+6/1+6	2.99798	-0.00009	-0.00009
F 3+6/3+6	2.99797	-0.00009	-0.00009
G 3+8/3+8	3.00004	-0.00007	-0.00000
theoretisch[a)]	3.00000	-0.00011	

a) Berechnet mit exakten Lösungen von Schrödinger- und Dirac-Gleichung (siehe Anhang A).

q_3 gibt an, in wieweit sich der Erwartungswert des Dirac-Operators mit den Eigenfunktionen der Ω-Varianten, mit dem wirklichen Eigenwert des Dirac-Operators deckt. Hier besteht eine verhältnismäßig gute Übereinstimmung zwischen der exakten Variante und den Matrixprodukten. Bei beiden unterscheiden sich jedoch die Erwartungswerte zum Teil erheblich (Basis B,C und D bei der exakten, Basis A,B,C und D bei der Matrixproduktvariante) von den Eigenwerten des Dirac-Operators. Ein Quotient von 1.0001 bedeutet schon eine Abweichung, die etwa zehnmal so groß wie ΔE_{rel} ist. Erst bei den großen Basen ergibt sich eine Übereinstimmung mit der Dirac-Gleichung.

Tabelle 11 zeigt den nichtrelativistischen Erwartungswert von r^2 sowie dessen relativistische Korrektur. Leider wird die Korrektur bei den großen Basen kaum besser als bei den kleinen wiedergegeben. Eine wesentliche Rolle dürfte hierbei die numerische Genauigkeit der Wellenfunktionen spielen.

Der nichtrelativistische Erwartungswert nimmt mit der Größe der nichtrelativistischen Ausgangsbasis zu (vergleiche Basis C,F und G). Durch zusätzliche "steile" Funktionen verringert er sich (vergleiche Basis A bis D sowie E und F), wobei dieser Effekt mit der Größe der Ausgangsbasis abnimmt.

Daß es sich bei den Basisfunktionen um Gaußfunktionen handelt, sollte beim nichtrelativistischen Erwartungswert von r^2 keine große Rolle spielen, zumal r^2 am Ursprung verschwindet. Für die relativistische Korrektur ist die Situation schon anders. Hier kommt es etwas mehr auf den Verlauf der Wellenfunktion in der Umgebung des Ursprungs (siehe Kap. II, Abschn. 2 und Kap. V, Abschn. 1) an. Dies zeigt sich besonders beim Einfluß der "steilen" Funktionen auf die Ergebnisse mit den kleinen

Tabelle 12 H-Atom. $1s_{1/2}(m_j=+1/2)$-Spinor in der Basis B (1+3/1+3). Siehe Tabelle 7.

a) nichtrelativistisch

NR	KERN	TYP[1]	KOMPONENTE 1 REALTEIL	KOMPONENTE 1 IMAGINAERTEIL	KOMPONENTE 2 REALTEIL	KOMPONENTE 2 IMAGINAERTEIL	KOMPONENTE 3 REALTEIL	KOMPONENTE 3 IMAGINAERTEIL	KOMPONENTE 4 REALTEIL	KOMPONENTE 4 IMAGINAERTEIL
1	1	0	0.99526611	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
2	1	0	0.16724315	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
3	1	0	0.41276321	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
4	1	0	0.64393928	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0

b) Dirac-Operator

NR	KERN	TYP[1]	KOMPONENTE 1 REALTEIL	KOMPONENTE 1 IMAGINAERTEIL	KOMPONENTE 2 REALTEIL	KOMPONENTE 2 IMAGINAERTEIL	KOMPONENTE 3 REALTEIL	KOMPONENTE 3 IMAGINAERTEIL	KOMPONENTE 4 REALTEIL	KOMPONENTE 4 IMAGINAERTEIL
1	1	0	0.015368	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
2	1	0	0.057251	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
3	1	0	0.412797	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
4	1	0	0.643115	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
5	1	1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.000120
6	1	1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.000522
7	1	1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.001245
8	1	1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.000911
9	1	2	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	-0.000120	0.0
10	1	2	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	-0.000522	0.0
11	1	2	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	-0.001245	0.0
12	1	2	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	-0.000911	0.0
13	1	3	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.000120	0.0	0.0
14	1	3	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.000522	0.0	0.0
15	1	3	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.001245	0.0	0.0
16	1	3	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.000911	0.0	0.0

1) Die Typbezeichnungen bedeuten: 0=s-, 1=p_x-, 2=p_y-, 3=p_z-Funktion.

Tabelle 12 (Fortsetzung)

c) Ω, exakt

NR	KENN	TYP[1]	KOMPONENTE 1 REALTEIL	KOMPONENTE 1 IMAGINAERTEIL	KOMPONENTE 2 REALTEIL	KOMPONENTE 2 IMAGINAERTEIL	KOMPONENTE 3 REALTEIL	KOMPONENTE 3 IMAGINAERTEIL	KOMPONENTE 4 REALTEIL	KOMPONENTE 4 IMAGINAERTEIL
1	1	2	0.00506703	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
2	1	2	0.06724868	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
3	1	2	0.41278956	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
4	1	2	0.64392412	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
5	1	1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.00011843
6	1	1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.00052496
7	1	1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.00126127
8	1	1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.00092132
9	1	2	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	-0.00011843	0.0
10	1	2	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	-0.00052496	0.0
11	1	2	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	-0.00126127	0.0
12	1	2	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	-0.00092133	0.0
13	1	3	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.00011843	0.0	0.0
14	1	3	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.00052496	0.0	0.0
15	1	3	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.00126126	0.0	0.0
16	1	3	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.00092134	0.0	0.0

d) Ω, Matrixprodukte

NR	KENN	TYP[1]	KOMPONENTE 1 REALTEIL	KOMPONENTE 1 IMAGINAERTEIL	KOMPONENTE 2 REALTEIL	KOMPONENTE 2 IMAGINAERTEIL	KOMPONENTE 3 REALTEIL	KOMPONENTE 3 IMAGINAERTEIL	KOMPONENTE 4 REALTEIL	KOMPONENTE 4 IMAGINAERTEIL
1	1	0	0.00506755	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
2	1	0	0.06724982	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
3	1	0	0.41279168	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
4	1	0	0.64397157	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
5	1	1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.00011281
6	1	1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.00052295
7	1	1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.00123563
8	1	1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.00092011
9	1	2	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	-0.00011281	0.0
10	1	2	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	-0.00052295	0.0
11	1	2	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	-0.00123564	0.0
12	1	2	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	-0.00092012	0.0
13	1	3	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.00011281	0.0	0.0
14	1	3	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.00052295	0.0	0.0
15	1	3	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.00123564	0.0	0.0
16	1	3	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.00092013	0.0	0.0

Basen. Die Basis D scheint allerdings etwas "kopflastig" zu sein, daß heißt der innere Bereich der Wellenfunktion ist besser repräsentiert als der mittlere und äußere Bereich. Bei der Basis G liegt offenbar das Gegenteil vor. Hier scheinen noch weitere "steile" Funktionen nötig zu sein.

Der Einfluß der "steilen" Funktionen auf die relativistischen Korrekturen wird durch die kleinen Komponenten der Wellenfunktion vermittelt. Man sieht in Tabelle 12, wo die Entwicklungskoeffizienten des $1s_{1/2}$-Spinors in der Basis B angegeben sind, daß die "steilen" Funktionen bei den kleinen Komponenten wesentlich wichtiger als bei den großen Komponenten sind. Es zeigt sich ferner, daß die Faustregel (vergl. Kap. II, Abschn. 3 und /30/)

$$\chi \approx \frac{Z}{c}\varphi \qquad (5.1)$$

zumindest der Größenordnung nach erfüllt ist.

Als weiteres Einelektronenatom wurde das O^{7+}-Atom untersucht. Die Exponenten der Basen sind in Tabelle 13 angegeben. Hierbei ist zu bemerken, daß die Basis I für das O^{6+}-Atom konzipiert worden ist. Sie leitet sich also von einer He-Basis und nicht von einer H-Basis ab.

Die relativistischen Effekte sind beim O^{7+}-Atom (Tabelle 14) schon wesentlich deutlicher als beim H-Atom. Rein qualitativ gilt dasselbe wie dort. Auch hier sieht man, daß V^2 weniger basisabhängig ist als $[\vec{\alpha}\vec{p},V]_+$. Sehr deutlich wird das bei den Basen C und G im Vergleich mit B bzw. H.

C und G sind besonders unausgewogene Basen. In beiden Fällen versagt die Dirac-Gleichung völlig, während beide Varianten von Ω noch halbwegs brauchbare Ergebnisse liefern. Hier erweist sich Ω als numerisch stabiler.

Tabelle 13 O^{7+}-Atom, Basen

	Exponenten	enthalten in den Basen
3er-Basis	288.0243 43.60173 9.687936	A,B,C,D,E,G
Ergänzungen zur 3er-Basis	2688.	B,C,G
	256000. 25600. 2688.	D
	546457.6 82796.80 12544.00 1900.800	E
6er-Basis	3849.405 655.7760 150.1747 43.09248 14.37824 5.261888	C,F,G,H
Ergänzungen zur 6er-Basis	40134.	F
	5804680. 362113.5 31488.13	C,G,H

Tabelle 13 (Fortsetzung)

	Exponenten	enthalten in der Basis
3+8er-Basis	12072.22	
	1992.080	
	449.5896	
	126.7465	
	41.29179	I
	14.69074	
	5.555312	
	2.204432	
	4140698.	
	591528.2	I
	84504.03	

Tabelle 14 O^{7+}-Atom. Nichtrelativistische Gesamtenergien, relativistische Korrekturen und Erwartungswerte des Grundzustandes. Alle Angaben in a.u.

		Ω, exakt			Ω, Matrixprodukte			Dirac-Op.
Basis	E_{nr}	ΔE_{rel}	$\langle \frac{[\vec{\alpha}\vec{p},V]_+}{2mc} \rangle$	$\langle \frac{V^2}{2mc^2} \rangle$	ΔE_{rel}	$\langle \frac{[\vec{\alpha}\vec{p},V]_+}{2mc} \rangle$	$\langle \frac{V^2}{2mc^2} \rangle$	ΔE_{rel}
A 3/3	-31.80667	-0.00163	-0.36479	0.20779	-0.01973	-0.34595	0.18004	-0.02415
B 1+3/1+3	-31.89076	-0.01648	-0.41332	0.21737	-0.02325	-0.40556	0.20668	-0.02701
C 1+3/3+6	-31.89076	-0.02569	-0.43240	0.21767	-0.02505	-0.40927	0.20673	-0.10540
D 3+3/3+3	-31.89368	-0.02375	-0.43043	0.21862	-0.02447	-0.42899	0.21717	-0.02734
E 4+3/4+3	-31.89510	-0.02514	-0.43379	0.21890	-0.02567	-0.43296	0.21795	-0.02742
F 1+6/1+6	-31.99776	-0.02439	-0.43192	0.21891	-0.02634	-0.43005	0.21600	-0.02742
G 3+6/1+3	-31.99819	-0.01592	-0.41435	0.21860	-0.01604	-0.41397	0.21826	+0.05563
H 3+6/3+6	-31.99819	-0.02644	-0.43648	0.21911	-0.02699	-0.43621	0.21880	-0.02746
I 3+8/3+8	-31.99943	-0.02685	-0.43742	0.21918	-0.02707	-0.43724	0.21887	-0.02747
theoretisch[a]	-32.00000	-0.02731	-0.43848	0.21924	-0.02731	-0.43848	0.21924	-0.02731

a) Aus exakten Lösungen von Schrödinger- und Dirac-Gleichung.

Tabelle 15 O^{7+}-Atom. Quotienten verschiedener Erwartungswerte des Grundzustandes. Siehe Erläuterungen im Text auf Seite 74.

Basis	Ω, exakt			Ω, Matrixprodukte			Dirac-Op.
	q_1	q_2	q_3	q_1	q_2	q_3	q_2
A 3/3	1.13924	1.00069	.999999	1.04342	1.00495	1.00221	1.00015
B 1+3/1+3	1.05182	.997339	1.00091	1.01923	.998141	1.00008	.996397
C 1+3/3+6	1.00678	.998559	1.00028	1.01023	.998607	1.00043	.996643
D 3+3/3+3	1.01582	.997032	1.00006	1.01247	.998316	1.00007	.996267
E 4+3/4+3	1.00927	.997009	1.00014	1.00679	.998026	1.00008	.996142
F 1+6/1+6	1.01368	1.00013	1.00000	1.00454	1.00010	1.00000	1.00004
G 3+6/1+3	1.05513	1.00205	1.00224	1.05453	1.00284	1.00543	1.00321
H 3+6/3+6	1.00402	1.00009	1.00000	1.00320	1.00009	1.00000	1.00002
I 3+8/3+8	1.00216	1.00020	1.00000	1.00112	1.00016	1.00002	1.00002
theoretisch				1.00000			

Tabelle 16 O^{7+}-Atom. Quotienten $q_2'=E_{Dirac}/\langle\beta' mc^2\rangle$. Siehe Erläuterungen im Text auf Seite 74.

Basis	Ω exakt	Ω Matrixpr.	Dirac-Op.
A 3/3	1.00138	1.00993	1.00030
B 1+3/1+3	.994672	.996273	.992787
C 1+3/3+6	.997117	.997215	.993281
D 3+3/3+3	.994055	.996622	.992528
E 4+3/4+3	.994009	.996041	.992277
F 1+6/1+6	1.00025	1.00020	1.00007
G 3+6/1+3	1.00409	1.00567	1.00643
H 3+6/3+6	1.00018	1.00018	1.00003
I 3+8/3+8	1.00040	1.00032	1.00004
theoretisch		1.00000	

Tabelle 17 O^{7+}-Atom. Erwartungswerte von r^2 und relativistische Korrekturen für den Grundzustand. Alle Angaben in a_o^2.

	Basis	$\langle r^2 \rangle_{nr}$	Ω exakt $\Delta\langle r^2 \rangle_{rel}$	Ω Matrixprod. $\Delta\langle r^2 \rangle_{rel}$
A	3/3	0.045666	-0.000026	-0.000064
B	1+3/1+3	0.045414	-0.000056	-0.000069
C	1+3/3+6	0.045414	-0.000075	-0.000073
D	3+3/3+3	0.045411	-0.000070	-0.000072
E	4+3/4+3	0.045381	-0.000074	-0.000074
F	1+6/1+6	0.046843	-0.000085	-0.000090
G	3+6/1+3	0.046841	-0.000062	-0.000063
H	3+6/3+6	0.046841	-0.000091	-0.000091
I	3+8/3+8	0.046884	-0.000092	-0.000089
theoretisch[a]		0.046768	-0.000113	

a) Berechnet mit exakten Lösungen von Schrödinger- und Dirac-Gleichung (siehe Anhang A).

Tabelle 18 O^{7+}-Atom. $1s_{1/2}(m_j=+1/2)$-Spinor in der Basis B (1+3/1+3). Siehe Tabelle 13.

a) nichtrelativistisch

NR	KERN	TYP[1]	KOMPONENTE 1 REALTEIL	IMAGINAERTEIL	KOMPONENTE 2 REALTEIL	IMAGINAERTEIL	KOMPONENTE 3 REALTEIL	IMAGINAERTEIL	KOMPONENTE 4 REALTEIL	IMAGINAERTEIL
1	1	0	0.00505853	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
2	1	2	0.06725521	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
3	1	0	0.41277490	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
4	1	0	0.64394411	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0

b) Dirac-Operator

NR	KERN	TYP[1]	KOMPONENTE 1 REALTEIL	IMAGINAERTEIL	KOMPONENTE 2 REALTEIL	IMAGINAERTEIL	KOMPONENTE 3 REALTEIL	IMAGINAERTEIL	KOMPONENTE 4 REALTEIL	IMAGINAERTEIL
1	1	0	0.005175	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
2	1	0	0.067722	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
3	1	0	0.613348	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
4	1	0	0.642714	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
5	1	1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.000965
6	1	1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.004187
7	1	1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.009969
8	1	1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.007275
9	1	2	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	-0.000965	0.0
10	1	2	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	-0.004187	0.0
11	1	2	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	-0.009969	0.0
12	1	2	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	-0.007275	0.0
13	1	3	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.000965	0.0	0.0
14	1	3	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.004187	0.0	0.0
15	1	3	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.009969	0.0	0.0
16	1	3	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.007275	0.0	0.0

1)Die Typbezeichnungen bedeuten: 0=s-, 1=p_x-, 2=p_y-, 3=p_z-Funktion

Tabelle 18 (Fortsetzung)

c) , exakt

NR	KENN	TYP[1]	KOMPONENTE 1 REALTEIL	KOMPONENTE 1 IMAGINAERTEIL	KOMPONENTE 2 REALTEIL	KOMPONENTE 2 IMAGINAERTEIL	KOMPONENTE 3 REALTEIL	KOMPONENTE 3 IMAGINAERTEIL	KOMPONENTE 4 REALTEIL	KOMPONENTE 4 IMAGINAERTEIL
1	1	0	0.00511698	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
2	1	0	0.06760871	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
3	1	0	0.41313599	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
4	1	0	1.64297574	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
5	1	1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.00094848
6	1	1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.00404806
7	1	1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.01089287
8	1	1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.00720324
9	1	2	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	-0.00094848	0.0
10	1	2	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	-0.00404806	0.0
11	1	2	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	-0.01089287	0.0
12	1	2	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	-0.00720324	0.0
13	1	3	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.00094848	0.0	0.0
14	1	3	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.00404806	0.0	0.0
15	1	3	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.01089287	0.0	0.0
16	1	3	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.00720324	0.0	0.0

d) , Matrixprodukte

NR	KENN	TYP[1]	KOMPONENTE 1 REALTEIL	KOMPONENTE 1 IMAGINAERTEIL	KOMPONENTE 2 REALTEIL	KOMPONENTE 2 IMAGINAERTEIL	KOMPONENTE 3 REALTEIL	KOMPONENTE 3 IMAGINAERTEIL	KOMPONENTE 4 REALTEIL	KOMPONENTE 4 IMAGINAERTEIL
1	1	0	0.00515475	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
2	1	0	0.06768082	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
3	1	0	0.41327081	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
4	1	0	0.64281127	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
5	1	1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.00082500
6	1	1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.00419439
7	1	1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.00989115
8	1	1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.00735130
9	1	2	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	-0.00082500	0.0
10	1	2	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	-0.00419439	0.0
11	1	2	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	-0.00989115	0.0
12	1	2	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	-0.00735129	0.0
13	1	3	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.00082500	0.0	0.0
14	1	3	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.00419439	0.0	0.0
15	1	3	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.00989116	0.0	0.0
16	1	3	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.00735127	0.0	0.0

Die Quotienten q_2 und q_2' in Tabelle 15 bzw. 16 zeigen, wie schon beim H-Atom, daß die Fehler der Dirac-Gleichung vom Ruhemassenterm $\langle \beta' mc^2 \rangle$ herrühren. Mit Ausnahme von Basis G besteht darüberhinaus eine recht gute Übereinstimmung zwischen dem Erwartungswert des Dirac-Operators mit den Eigenfunktionen von Ω und den tatsächlichen Eigenwerten des Dirac-Operators (q_3). Dies ist zumindest teilweise darauf zurückzuführen, daß die relativistischen Effekte deutlich im Bereich der signifikanten Ziffern liegen.

Die Erwartungswerte von r^2 (Tabelle 17) verhalten sich ähnlich wie beim H-Atom. Vergleicht man die relativistische Kontraktion von $\langle r^2 \rangle$ bei H und O^{7+} dann bestätigt sich, daß sie so gut wie nicht Z-abhängig ist (siehe Abbildung 1, Seite 8). Erstaunlicherweise fallen die "extremen" Basen C und G kaum aus dem Rahmen.

Tabelle 18 zeigt die Entwicklungskoeffizienten der Grundzustandswellenfunktion vom O^{7+}-Atom in der Basis B. Während beim H-Atom (Tabelle 12) die große Komponente dem nichtrelatistischen Eigenvektor noch recht ähnlich ist, macht sich hier schon das Anwachsen der kleinen Komponenten mit Z (5.1) bemerkbar. Betrachtet man innerhalb der jeweiligen Ansätze die kleinen Komponenten bei H und O^{7+}, dann findet man ziemlich genau das Verhältnis von 1:8.

Man sieht in Tabelle 18 außerdem, daß die Abstufung der Koeffizienten in den kleinen Komponenten bei Ω(exakt), Ω(matrixprodukt) und dem Dirac-Operator unterschiedlich ist. Das läßt darauf schließen, daß man auch jeweils eine etwas andere Basis gebrauchen könnte. Zum Beispiel scheinen die "steilen" Funktionen bei Ω(Matrixprodukt) weniger wichtig zu sein als bei Ω(exakt) und beim Dirac-Operator.

Um Ω auch bei der Untersuchung eines Typ 2-Effektes anzuwenden, wurden beim O^{7+}-Atom die Zustände zur Hauptquantenzahl 2 berechnet. Man erhält dabei die Spin-Bahn-Aufspaltung als Differenz der Eigenwerte

$$\Delta_{\text{Spin-Bahn}} = E(2p_{3/2}) - E(2p_{1/2}).$$

Für die Rechnungen wurde die Basis H um zwei "flache" s-Funktionen und zwei Sätze "flacher" p-Funktionen ergänzt. Da für die kleinen Komponenten der $2p_{3/2}$-Spinoren d-Funktionen nötig sind, wurden auch zwei d-Sätze in die Basis aufgenommen. Die gesamte Basis war damit vom Typ (3+6+2/3+6+2/2) (siehe Tabelle 19). Da für eine solche Basis der zur Verfügung stehende Kernspeicher nicht ausreichte, mußten die vier "steilsten" s- und p-Funktionen kontrahiert werden zu [4,7x1/4,7x1/1,1]. Die Kontraktionskoeffizienten (siehe Tabelle 19) stammen aus der Rechnung vom Grundzustand des O^{7+}-Atoms mit Ω(exakt) in der Basis H. Die beiden d-Exponenten sind optimiert worden.

Tabelle 20 zeigt die Ergebnisse der Rechnungen. Beide Varianten von Ω liefern im wesentlichen das gleiche Ergebnis. Die Spin-Bahn-Aufspaltung wird zu groß wiedergegeben, weil der $2p_{3/2}$-Zustand zu schlecht beschrieben ist. Offenbar sind die kleinen Komponenten mit zwei d-Sätzen noch unterrepräsentiert.

Dies ist auch der Grund für das schlechte Ergebnis beim Dirac-Operator. Hier ist allerdings auch der $2p_{1/2}$-Zustand nicht besonders gut beschrieben, so daß sich bei der Spin-Bahn-Aufspaltung die Fehler aus $2p_{1/2}$ und $2p_{3/2}$ addieren.

Tabelle 19 O^{7+}-Atom. Basis zur Bestimmung der Spin-Bahn-Aufspaltung.

Kontraktionskoeffizienten		Exponenten
s	p	
0.000215	0.026540	5804680.
0.005096	0.193439	362514.
0.084652	1.089307	31488.1
0.955003	4.566227	3849.41
		655.776
		150.175
		43.0925
		14.3782
		5.26189
		2.03162
		.808443
d-Funktionen		
		9.25
		2.20

Tabelle 20 O^{7+}-Atom, Spin-Bahn-Aufspaltung. Alle Angaben in a.u.

Niveau	$1s_{1/2}$	$2s_{1/2}$	$2p_{1/2}$	$2p_{3/2}$
theoretisch[a]				
E_{nr}	-32.0000	-8.0000	-8.0000	-8.0000
ΔE_{rel}	-0.0273	-0.0085	-0.0085	-0.0017
Aufspaltung			0.0068	
berechnet in (3+6+2/3+6+2/2)-Basis[b]				
E_{nr}	-31.9983	-7.9992	-7.9997	-7.9997
Ω(exakt)				
ΔE_{rel}	-0.0264	-0.0084	-0.0085	-0.0011
Aufspaltung			0.0074	
Ω(Matrixprodukt)				
ΔE_{rel}	-0.0231	-0.0080	-0.0085	-0.0010
Aufspaltung			0.0076	
Dirac-Operator				
ΔE_{rel}	-0.0275	-0.0086	-0.0093	+0.2200
Aufspaltung			0.2292	
experimentell[c]				
Aufspaltung			0.0068	

a) Berechnet aus exakten Lösungen von Schrödinger- und Dirac-Gleichung.

b) Kontraktion: [4,7x1/4,7x1/1,1], siehe Tabelle 19.

c) C.E. Moore, Atomic Energie Levels, National Bureau of Standards, Washington 1949.

V.3 Das H_2^+-Molekül

Vierkomponentige relativistische Rechnungen an einem Molekül werfen besondere Probleme bei der Wahl der Basis auf. Betrachtet man ein zweiatomiges (homonukleares) Molekül, dann wäre im MS-LCAS-Schema der einfachste Ansatz für den tiefsten bindenden MS eine Linearkombination zweier $ls_{1/2}$-Spinoren, je einer an jedem Atomkern. Man erhält dabei eine σ-artige große Komponente, die im wesentlichen die Bindung repräsentiert, und eine σ-artige kleine Komponente, die formal antibindend ist. Die zweite kleine Komponente schließlich, ist π-artig und formal bindend /68/. Die große Komponente entspricht also dem nichtrelativistischen $1\sigma_g$-MO, während die kleinen Komponenten Anteile aus einem σ_u- und einem π_u-MO enthalten. Es ist also genau wie beim Atom (siehe Kap. II, Abschn. 2) die Parität der kleinen Komponenten entgegengesetzt zur Parität der großen Komponenten. Ein solcher MS wird meist als $ls\sigma_{g1/2}$-MS bezeichnet. Das s ist als genealogische Kennzeichnung zu verstehen. Der Index 1/2 ist der Betrag des Eigenwertes derjenigen Komponente von j, die in Richtung der Molekülachse liegt (j_z) und als einzige mit dem Dirac-Operator vertauscht. Die Bezeichnungen σ und g beziehen sich auf die großen Komponenten und haben die gleiche Bedeutung wie im nichtrelativistischen Fall. Die schematische Darstellung eines solchen Spinors ist in Tabelle 21 angegeben.

Bietet man im MS-LCAO-Schema (siehe Seite 41/42) an beiden Atomen eine Basis aus s-, p_x-, p_y- und p_z-Orbitalen an, dann beteiligen sich (entsprechend ihrer Symmetrie) die p_z-Orbitale an der σ-artigen großen Komponente des $ls\sigma_{g1/2}$-MS. Auch in den anderen Komponenten erscheinen zusätzliche Beiträge. Insgesamt ergibt sich eine gewisse Beimischung eines $p\sigma_{g1/2}$-MS (siehe Tabelle

Tabelle 21 Atomspinoren zu j=1/2 und Molekülspinoren zu m_j=1/2 im MS-LCAS-Schema für ein zweiatomiges homonukleares Molekül mit den Kernen A und B. N und M sind Normierungsfaktoren.

Atomspinor		Molekülspinor
$\varphi_{ns\ 1/2}^{m_j=+1/2} = \begin{pmatrix} N_1 s \\ 0 \\ iN_3 p_z \\ iN_4(p_x+ip_y) \end{pmatrix}$	⟶	$\varphi_{u3\sigma\ g1/2}^{m_j=+1/2} = \begin{pmatrix} M_1(s_A+s_B) \\ 0 \\ iM_3(p_{zA}+p_{zB}) \\ iM_4(p_{xA}+ip_{yA}+p_{xB}+ip_{yB}) \end{pmatrix}$
$\varphi_{n'p\ 1/2}^{m_j=+1/2} = \begin{pmatrix} N'_1 p_z \\ N'_2(p_x+ip_y) \\ -iN'_3 s \\ 0 \end{pmatrix}$	⟶	$\varphi_{m'p\sigma\ g1/2}^{m_j=+1/2} = \begin{pmatrix} M'_1(p_{zA}-p_{zB}) \\ M'_2(p_{xA}+ip_{yA}-p_{xB}-ip_{yB}) \\ -iM'_3(s_A-s_B) \\ 0 \end{pmatrix}$

21 und Tabelle 26). Damit beteiligen sich alle Basisfunktionen an den großen Komponenten, wobei die p_z-Funktionen als Polarisationsfunktionen für die s-Funktionen in der σ-artigen großen Komponente wirken. Die kleinen Komponenten sind dadurch in der gegebenen Basis unterrepräsentiert.

Ebenso wie bei den Einelektronenatomen führt eine Basis, die für die kleinen Komponenten zu knapp bemessen ist, zu schlechten Ergebnissen mit dem Dirac-Operator (Tabelle 23, siehe zum Vergleich auch Tabelle 14, Seite 82). Die verwendeten Basen sind die gleichen wie in Tabelle 7 (Seite 70). Die Kontraktion der Basen D und D' ist in Tabelle 22 angegeben, sie stammt aus einer Rechnung am H-Atom mit Ω(exakt). Als H-H-Bindungslänge wurde bei allen Rechnungen der Wert $2.00a_o$ gewählt.

Man sieht in Tabelle 23, daß die Energie der Dirac-Gleichung durchweg zu tief liegt, woraus sich viel zu große relativistische Korrekturen ergeben. Die gefundenen Gesamtenergien ($E_{nr}+\Delta E_{rel}$) stimmen weitgehend mit den Ergebnissen anderer Autoren /73/ überein.

Die mit Ω erhaltenen Ergebnisse sind demgegenüber zumindest der Größenordnung nach richtig, denn man erwartet für das H_2^+-Molekül eine relativistische Korrektur der Gesamtenergie, die größer als im H-Atom (0.0000067a.u., $R\longrightarrow\infty$), und kleiner als im He^+-Atom (0.0001065a.u., $R\longrightarrow 0$) ist. Das derzeit beste störungstheoretische Ergebnis für den relativistischen Beitrag zur Gesamtenergie bei einem Kernabstand von $2.00a_o$ ist 0.0000074a.u. /95/, und wurde mit der Pauli-Gleichung in elliptischen Koordinaten gewonnen.

Bei den Erwartungswerten von $[\vec{\alpha}\vec{p},\bar{V}]_+$ und $\bar{V}^2$, wobei

$$\bar{V} = V_{\text{Kern-Elektron}}+V_{\text{Kern-Kern}}$$

Tabelle 22 H_2^+-Molekül. Kontraktionskoeffizienten der (4+3/4+3)-Basis (D und D') bei der Kontraktion [4,3x1/4,3x1].

Kontraktionskoeffizienten		Exponenten
s	p	
0.001017	0.079367	8538.4
0.008136	0.238101	1293.7
0.106618	1.269872	196.00
0.934983	4.365186	29.700

Tabelle 23 H_2^+-Molekül. Nichtrelativistische Gesamtenergien, relativistische Korrekturen und Erwartungswerte des Grundzustandes bei einem Kernabstand von $2.00a_o$. Alle Angaben in a.u.

	Basis	E_{nr}	Ω, exakt			Ω, Matrixprodukte			Dirac-Op.
			ΔE_{rel}	$\langle \frac{[\alpha p, \bar{V}]_+^{b)}}{2mc} \rangle$	$\langle \frac{\bar{V}^{2b)}}{2mc^2} \rangle$	ΔE_{rel}	$\langle \frac{[\alpha p, \bar{V}]_+^{b)}}{2mc} \rangle$	$\langle \frac{\bar{V}^{2b)}}{2mc^2} \rangle$	ΔE_{rel}
A	3/3	-0.597822	+0.000000	-0.000114	0.000067	-0.000004	-0.000107	0.000059	-0.022662
B	1+3/1+3	-0.599632	-0.000004	-0.000129	0.000070	-0.000005	-0.000126	0.000067	-0.021679
B′	1+3/1+3/1[a)]	-0.599648	-0.000004	-0.000130	0.000071	-0.000006	-0.000128	0.000067	-0.001655
D	4+3/4+3	-0.599745	-0.000007	-0.000136	0.000070	-0.000004	-0.000125	0.000068	-0.021589
D′	4+3/4+3/1[a)]	-0.599760	-0.000008	-0.000137	0.000070	-0.000005	-0.000126	0.000068	-0.001654

a) Basis enthält einen Satz d-Funktionen mit dem Exponenten 1.0 .

b) $\bar{V} = V_{\text{Kern-Elektron}} + V_{\text{Kern-Kern}}$.

(Siehe Seite 56/57), erweist sich wiederum das Quadrat der potentiellen Energie als weniger basisabhängig. Die Übereinstimmung des Erwartungswertes von $\vec{V}^2$ der exakten Variante mit dem der Matrixproduktvariante von Ω ist ähnlich gut wie beim H-Atom (vergleiche Tabelle 8, Seite 72). Beim Antikommutator dagegen weichen die beiden Varianten signifikant voneinander ab. Offenbar ist die Fehlerkompensation der Matrixprodukte im Zweizentrenfall nicht mehr so wirksam wie bei den Einelektronenatomen, denn die relativistischen Beiträge zur Gesamtenergie sind bei Ω(Matrixprodukt) auch mit den größten Basen etwas zu klein. Es sei jedoch darauf hingewiesen, daß die relativistischen Beiträge, wie schon beim H-Atom, an der Grenze der numerischen Genauigkeit liegen.

Die geringere Fehlerkompensation im Zweizentrenfall bei Ω(Matrixprodukt) äußert sich auch im Quotienten q_1 (Tabelle 24, siehe auch Seite 74 und Seite 56) bei den Basen D und D'. Betrachtet man q_2 bzw. q_2' (Tabelle 25), dann zeigt sich wie schon in Tabelle 23 bei den relativistischen Korrekturen zur Gesamtenergie, eine gewisse Überlegenheit der exakten Variante von Ω gegenüber den anderen Operatoren.

Die Werte von q_3 zeigen, daß die Übereinstimmung des Erwartungswertes des Dirac-Operators mit dessen wirklichem Eigenwert bei beiden Varianten von Ω gering ist. Das heißt angesichts der schlechten Ergebnisse beim Dirac-Operator, daß Ω eine bessere Wellenfunktion liefert, die zum Teil die Fehler der Matrixdarstellung des Dirac-Operators beheben kann.

An den Ergebnissen mit den Basen B' und D' läßt sich im Vergleich mit denen der Basen B und D der Einfluß der Basisvergrößerung durch d-Orbitale ablesen. Es ist ganz offensichtlich, daß die zusätzlichen d-Orbitale bei Ω

Tabelle 24 H_2^+-Molekül. Quotienten verschiedener Erwartungswerte des Grundzustandes.
Siehe Erläuterungen im Text auf Seite 74 und Seite 94.

	Basis	Ω, exakt			Ω, Matrixprodukte			Dirac-Op.
		q_1	q_2	q_3	q_1	q_2	q_3	q_2
A	3/3	1.168570	1.011098	.9726126	1.098999	1.015053	.9736068	1.033003
B	1+3/1+3	1.076824	1.008822	.9740931	1.067037	1.013505	.9746392	1.030015
B′	1+3/1+3/1	1.085869	1.002963	.9990648	1.054631	1.005242	.9994802	1.004488
D	4+3/4+3	1.032835	1.008726	.9742242	1.083308	1.014226	.9756686	1.029803
D′	4+3/4+3/1	1.025228	1.002880	.9990839	1.070791	1.006043	1.000337	1.004348
	theoretisch	?[a]	1.000000		?[a]		1.000000	

a) Siehe Seite 56.

Tabelle 25 H_2^+-Molekül. Quotienten $q_2'=E_{Dirac}/\langle\beta' mc^2\rangle$. Siehe Erläuterungen im Text auf Seite 74.

	Basis	Ω exakt	Ω Matrixpr.	Dirac-Op.
A	3/3	1.022157	1.030139	1.066007
B	1+3/1+3	1.017626	1.027091	1.060031
B′	1+3/1+3/1	1.005931	1.010511	1.008976
D	4+3/4+3	1.017434	1.028535	1.059606
D′	4+3/4+3/1	1.005764	1.012119	1.008697
	theoretisch		1.000000	

fast nichts bewirken, während sie beim Dirac-Operator die Ergebnisse wesentlich verbessern. Daß die Ergebnisse trotzdem noch nicht gut werden, liegt wiederum daran, daß die d-Orbitale als Polarisationsfunktionen auch an den großen Komponenten beteiligt sind, und somit die Qualität der Basis nur zum Teil für die kleinen Komponenten verbessert wird. Hier zeigt sich die implizite Vollständigkeitsrelation in der Matrixdarstellung des Dirac-Operators (siehe Seite 47).

Um den Einfluß der Basis beim H_2^+-Molekül genauer aufzuschlüsseln, ist es nützlich, den MS des Grundzustandes zu betrachten. In Tabelle 26 sind die Entwicklungskoeffizienten des MS für beide Varianten von Ω und den Dirac-Operator in den Basen B und B´ wiedergegeben. Vergleicht man die Koeffizienten mit den schematischen Darstellungen in Tabelle 21, dann sieht man, daß beim Dirac-Operator (Tabelle 26a) die Beiträge der p-Funktionen zu den großen Komponenten und der s-Funktionen zur Komponente 3, der starken Beimischung eines $p\sigma_{g1/2}$-MS entsprechen.

Bei den Eigenspinoren von Ω fällt dagegen auf, daß der p_z-Beitrag in der σ-artigen Komponente 1 rund vier Zehnerpotenzen größer ist als die p_x- und p_y-Beiträge in der Komponente 2 (Tabelle 26c,e). Letztere sind hier ein Maß für den Grad der $p\sigma_{g1/2}$-Beimischung. Demnach liegt bei den Ω-Varianten im wesentlichen ein $1s\sigma_{g1/2}$-MS vor, mit "polarisierter" großer Komponente. Die Beimischung des $1p\sigma_{g1/2}$-MS (gebildet aus $2p_{1/2}$-Spinoren der H-Atome) ist äußerst gering, da er energetisch weit genug über dem $1s\sigma_{g1/2}$-MS liegt.

Die p-Beiträge in den großen Komponenten des Eigenspinors des Dirac-Operators weisen im Gegensatz zu denen der Ω-Varianten alternierende Vorzeichen auf. Das läßt darauf

Tabelle 26a H_2^+-Molekül. Spinor des Grundzustandes in der (1+3/1+3)-Basis.

Dirac-Operator.

NR	KERN	TYP [1]	KOMPONENTE 1 REALTEIL	KOMPONENTE 1 IMAGINAERTEIL	KOMPONENTE 2 REALTEIL	KOMPONENTE 2 IMAGINAERTEIL	KOMPONENTE 3 REALTEIL	KOMPONENTE 3 IMAGINAERTEIL	KOMPONENTE 4 REALTEIL	KOMPONENTE 4 IMAGINAERTEIL
1	1	0	0.033785	0.0	0.0	0.0	0.0	-0.000002	0.0	0.0
2	1	0	0.053604	0.0	0.0	0.0	0.0	-0.000010	0.0	0.0
3	1	0	0.334583	0.0	0.0	0.0	0.0	-0.000001	0.0	0.0
4	1	0	0.219998	0.0	0.0	0.0	0.0	-0.000434	0.0	0.0
5	1	1	0.0	0.0	-0.004233	0.0	0.0	0.0	0.0	0.000096
6	1	1	0.0	0.0	0.037693	0.0	0.0	0.0	0.0	0.000374
7	1	1	0.0	0.0	-0.125403	0.0	0.0	0.0	0.0	0.001259
8	1	1	0.0	0.0	0.057528	0.0	0.0	0.0	0.0	0.000217
9	1	2	0.0	0.0	0.0	-0.004233	0.0	0.0	-0.000096	0.0
10	1	2	0.0	0.0	0.0	0.037693	0.0	0.0	-0.000374	0.0
11	1	2	0.0	0.0	0.0	-0.125403	0.0	0.0	-0.001259	0.0
12	1	2	0.0	0.0	0.0	0.057528	0.0	0.0	-0.000217	0.0
13	1	3	0.004335	0.0	0.0	0.0	0.000080	0.0	0.0	0.0
14	1	3	-0.049589	0.0	0.0	0.0	0.000486	0.0	0.0	0.0
15	1	3	0.183297	0.0	0.0	0.0	-0.000313	0.0	0.0	0.0
16	1	3	-0.004348	0.0	0.0	0.0	-0.001735	0.0	0.0	0.0
17	2	0	0.033785	0.0	0.0	0.0	0.0	0.000002	0.0	0.0
18	2	0	0.053604	0.0	0.0	0.0	0.0	0.000010	0.0	0.0
19	2	0	0.334583	0.0	0.0	0.0	0.0	0.000001	0.0	0.0
20	2	0	0.219998	0.0	0.0	0.0	0.0	0.000434	0.0	0.0
21	2	1	0.0	0.0	0.004233	0.0	0.0	0.0	0.0	0.000096
22	2	1	0.0	0.0	-0.037693	0.0	0.0	0.0	0.0	0.000374
23	2	1	0.0	0.0	0.125403	0.0	0.0	0.0	0.0	0.001259
24	2	1	0.0	0.0	-0.057528	0.0	0.0	0.0	0.0	0.000217
25	2	2	0.0	0.0	0.0	0.004233	0.0	0.0	-0.000096	0.0
26	2	2	0.0	0.0	0.0	-0.037693	0.0	0.0	-0.000374	0.0
27	2	2	0.0	0.0	0.0	0.125403	0.0	0.0	-0.001259	0.0
28	2	2	0.0	0.0	0.0	-0.057528	0.0	0.0	-0.000217	0.0
29	2	3	-0.004335	0.0	0.0	0.0	0.0	0.000080	0.0	0.0
30	2	3	0.049589	0.0	0.0	0.0	0.0	0.000486	0.0	0.0
31	2	3	-0.183297	0.0	0.0	0.0	0.0	-0.000313	0.0	0.0
32	2	3	0.004348	0.0	0.0	0.0	0.0	-0.001735	0.0	0.0

1) Die Typbezeichnungen bedeuten: 0=s-, 1=p_x-, 2=p_y-, 3=p_z-Funktion.

Tabelle 26b H_2^+-Molekül. Spinor des Grundzustandes in der (1+3/1+3/1)-Basis.

Dirac-Operator.

NR	KEIN	TYP[1]	KOMPONENTE 1 REALTEIL	KOMPONENTE 1 IMAGINAERTEIL	KOMPONENTE 2 REALTEIL	KOMPONENTE 2 IMAGINAERTEIL	KOMPONENTE 3 REALTEIL	KOMPONENTE 3 IMAGINAERTEIL	KOMPONENTE 4 REALTEIL	KOMPONENTE 4 IMAGINAERTEIL
1	1	0	0.004185	0.0	0.0	0.0	0.0	-0.000008	0.0	0.0
2	1	0	0.052998	0.0	0.0	0.0	0.0	-0.000070	0.0	0.0
3	1	0	0.360531	0.0	0.0	0.0	0.0	-0.000210	0.0	0.0
4	1	0	0.210670	0.0	0.0	0.0	0.0	-0.001018	0.0	0.0
5	1	1	0.0	0.0	0.301552	0.0	0.0	0.0	0.0	0.000100
6	1	1	0.0	0.0	-0.004875	0.0	0.0	0.0	0.0	0.000404
7	1	1	0.0	0.0	0.313410	0.0	0.0	0.0	0.0	0.001080
8	1	1	0.0	0.0	-0.025058	0.0	0.0	0.0	0.0	0.000339
9	1	2	0.0	0.0	0.0	0.301552	0.0	0.0	-0.000100	0.0
10	1	2	0.0	0.0	0.0	-0.004875	0.0	0.0	-0.000404	0.0
11	1	2	0.0	0.0	0.0	0.313410	0.0	0.0	-0.001080	0.0
12	1	2	0.0	0.0	0.0	-0.025058	0.0	0.0	-0.000339	0.0
13	1	3	-0.001372	0.0	0.0	0.0	0.0	0.000096	0.0	0.0
14	1	3	0.000358	0.0	0.0	0.0	0.0	0.000418	0.0	0.0
15	1	3	0.052506	0.0	0.0	0.0	0.0	0.001097	0.0	0.0
16	1	3	0.050493	0.0	0.0	0.0	0.0	-0.000172	0.0	0.0
17	1	11	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
18	1	12	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
19	1	13	0.0	0.0	0.312475	0.0	0.0	0.0	0.0	0.000141
20	1	14	0.0	0.0	0.0	0.312475	0.0	0.0	-0.000141	0.0
21	1	15	-0.015622	0.0	0.0	0.0	0.0	0.000250	0.0	0.0
22	2	0	0.004185	0.0	0.0	0.0	0.0	0.000008	0.0	0.0
23	2	0	0.052998	0.0	0.0	0.0	0.0	0.000070	0.0	0.0
24	2	0	0.360531	0.0	0.0	0.0	0.0	0.000210	0.0	0.0
25	2	0	0.210670	0.0	0.0	0.0	0.0	0.001018	0.0	0.0
26	2	1	0.0	0.0	-0.301552	0.0	0.0	0.0	0.0	0.000100
27	2	1	0.0	0.0	0.004875	0.0	0.0	0.0	0.0	0.000404
28	2	1	0.0	0.0	-0.313410	0.0	0.0	0.0	0.0	0.001080
29	2	1	0.0	0.0	0.025058	0.0	0.0	0.0	0.0	0.000339
30	2	2	0.0	0.0	0.0	-0.301552	0.0	0.0	-0.000100	0.0
31	2	2	0.0	0.0	0.0	0.004875	0.0	0.0	-0.000404	0.0
32	2	2	0.0	0.0	0.0	-0.313410	0.0	0.0	-0.001080	0.0
33	2	2	0.0	0.0	0.0	0.025058	0.0	0.0	-0.000339	0.0
34	2	3	0.001372	0.0	0.0	0.0	0.0	0.000096	0.0	0.0
35	2	3	-0.000358	0.0	0.0	0.0	0.0	0.000418	0.0	0.0
36	2	3	-0.052506	0.0	0.0	0.0	0.0	0.001097	0.0	0.0
37	2	3	-0.050493	0.0	0.0	0.0	0.0	-0.000172	0.0	0.0
38	2	11	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
39	2	12	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
40	2	13	0.0	0.0	0.312475	0.0	0.0	0.0	0.0	-0.000141
41	2	14	0.0	0.0	0.0	0.312475	0.0	0.0	0.000141	0.0
42	2	15	-0.015622	0.0	0.0	0.0	0.0	-0.000250	0.0	0.0

1)Siehe Tabelle 26a. Es bedeutet 11,12,13,14,15: $d_{x^2-y^2}$-, d_{xy}-, d_{xz}-, d_{yz}-, d_{z^2}-Funtion.

Tabelle 26c H_2^+-Molekül. Spinor des Grundzustandes in der (1+3/1+3)-Basis.

Ω, exakt.

NR	KERN	TYP[1]	KOMPONENTE 1 REALTEIL	KOMPONENTE 1 IMAGINAERTEIL	KOMPONENTE 2 REALTEIL	KOMPONENTE 2 IMAGINAERTEIL	KOMPONENTE 3 REALTEIL	KOMPONENTE 3 IMAGINAERTEIL	KOMPONENTE 4 REALTEIL	KOMPONENTE 4 IMAGINAERTEIL
1	1	0	0.03419105	0.0	0.0	0.0	0.0	-0.00000382	0.0	0.0
2	1	0	0.05256787	0.0	0.0	0.0	0.0	-0.00003612	0.0	0.0
3	1	0	0.35684101	0.0	0.0	0.0	0.0	-0.00041370	0.0	0.0
4	1	0	0.21854608	0.0	0.0	0.0	0.0	-0.00143969	0.0	0.0
5	1	1	0.0	0.00000012	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.00009632
6	1	1	0.0	0.00000069	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.00040131
7	1	1	0.0	0.00003206	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.00112736
8	1	1	0.0	0.00000006	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.00033314
9	1	2	0.0	0.0	0.0	0.00000012	0.0	0.0	-0.00009632	0.0
10	1	2	0.0	0.0	0.0	0.00000069	0.0	0.0	-0.00040131	0.0
11	1	2	0.0	0.0	0.0	0.00003207	0.0	0.0	-0.00112736	0.0
12	1	2	0.0	0.0	0.0	0.00000006	0.0	0.0	-0.00033314	0.0
13	1	3	1.00003661	0.0	0.0	0.0	0.0	0.00009539	0.0	0.0
14	1	3	0.00254526	0.0	0.0	0.0	0.0	0.00041431	0.0	0.0
15	1	3	0.04707711	0.0	0.0	0.0	0.0	0.00077694	0.0	0.0
16	1	3	1.04239979	0.0	0.0	0.0	0.0	-0.00028085	0.0	0.0
17	2	0	0.03419105	0.0	0.0	0.0	0.0	0.00000382	0.0	0.0
18	2	0	0.05256787	0.0	0.0	0.0	0.0	0.00003612	0.0	0.0
19	2	0	0.35684101	0.0	0.0	0.0	0.0	0.00041370	0.0	0.0
20	2	0	0.21854607	0.0	0.0	0.0	0.0	0.00143969	0.0	0.0
21	2	1	0.0	0.0	-0.00000012	0.0	0.0	0.0	0.0	0.00009632
22	2	1	0.0	0.0	-0.00000069	0.0	0.0	0.0	0.0	0.00040131
23	2	1	0.0	0.0	-0.00003207	0.0	0.0	0.0	0.0	0.00112736
24	2	1	0.0	0.0	-0.00000006	0.0	0.0	0.0	0.0	0.00033314
25	2	2	0.0	0.0	0.0	-0.00000012	0.0	0.0	-0.00009632	0.0
26	2	2	0.0	0.0	0.0	-0.00000069	0.0	0.0	-0.00040131	0.0
27	2	2	0.0	0.0	0.0	-0.00003206	0.0	0.0	-0.00112736	0.0
28	2	2	0.0	0.0	0.0	-0.00000006	0.0	0.0	-0.00033314	0.0
29	2	3	-1.00003661	0.0	0.0	0.0	0.0	0.00009539	0.0	0.0
30	2	3	-0.00254526	0.0	0.0	0.0	0.0	0.00041431	0.0	0.0
31	2	3	-0.04707711	0.0	0.0	0.0	0.0	0.00077694	0.0	0.0
32	2	3	-1.04239979	0.0	0.0	0.0	0.0	-0.00028085	0.0	0.0

1)Siehe Tabelle 26a.

Tabelle 26d H_2^+-Molekül. Spinor des Grundzustandes in der (1+3/1+3/1)-Basis.

Ω, exakt.

NR	KERN	TYP[1]	KOMPONENTE 1 REALTEIL	KOMPONENTE 1 IMAGINAERTEIL	KOMPONENTE 2 REALTEIL	KOMPONENTE 2 IMAGINAERTEIL	KOMPONENTE 3 REALTEIL	KOMPONENTE 3 IMAGINAERTEIL	KOMPONENTE 4 REALTEIL	KOMPONENTE 4 IMAGINAERTEIL
1	1	0	0.00418883	0.0	0.0	0.0	0.0	-0.00000257	0.0	0.0
2	1	0	0.05262400	0.0	0.0	0.0	0.0	-0.00005624	0.0	0.0
3	1	0	0.35516242	0.0	0.0	0.0	0.0	-0.00032072	0.0	0.0
4	1	0	0.21882690	0.0	0.0	0.0	0.0	-0.00096892	0.0	0.0
5	1	1	0.0	0.0	0.00000012	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
6	1	1	0.0	0.0	0.00000054	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
7	1	1	0.0	0.0	0.00000394	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
8	1	1	0.0	0.0	0.00000051	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
9	1	2	0.0	0.0	0.0	0.00000012	0.0	0.0	-0.00009611	0.0
10	1	2	0.0	0.0	0.0	0.00000054	0.0	0.0	-0.00047662	0.0
11	1	2	0.0	0.0	0.0	0.00000394	0.0	0.0	-0.00108474	0.0
12	1	2	0.0	0.0	0.0	0.00000051	0.0	0.0	-0.0	0.0
13	1	3	0.00003740	0.0	0.0	0.0	0.0	0.00000977	0.0	0.0
14	1	3	0.00253357	0.0	0.0	0.0	0.0	0.00004483	0.0	0.0
15	1	3	0.04668485	0.0	0.0	0.0	0.0	0.00093132	0.0	0.0
16	1	3	0.04328889	0.0	0.0	0.0	0.0	-0.00012614	0.0	0.0
17	1	11	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
18	1	12	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
19	1	13	0.0	0.0	0.00000021	0.0	0.0	0.0	0.00000000	0.00000132
20	1	14	0.0	0.0	0.0	0.00000021	0.0	0.0	-0.00013266	0.0
21	1	15	0.00148813	0.0	0.0	0.0	0.0	0.00011135	0.0	0.0
22	2	0	0.00418883	0.0	0.0	0.0	0.0	0.00000257	0.0	0.0
23	2	0	0.05262400	0.0	0.0	0.0	0.0	0.00005624	0.0	0.0
24	2	0	0.35516242	0.0	0.0	0.0	0.0	0.00032072	0.0	0.0
25	2	0	0.21882690	0.0	0.0	0.0	0.0	0.00096892	0.0	0.0
26	2	1	0.0	0.0	-0.00000012	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
27	2	1	0.0	0.0	-0.00000054	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
28	2	1	0.0	0.0	-0.00000394	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
29	2	1	0.0	0.0	-0.00000051	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
30	2	2	0.0	0.0	0.0	-0.00000012	0.0	0.0	-0.00009611	0.0
31	2	2	0.0	0.0	0.0	-0.00000054	0.0	0.0	-0.00047662	0.0
32	2	2	0.0	0.0	0.0	-0.00000394	0.0	0.0	-0.00108474	0.0
33	2	2	0.0	0.0	0.0	-0.00000051	0.0	0.0	-0.00034313	0.0
34	2	3	-0.00003740	0.0	0.0	0.0	0.0	0.00000977	0.0	0.0
35	2	3	-0.00253357	0.0	0.0	0.0	0.0	0.00004483	0.0	0.0
36	2	3	-0.04668485	0.0	0.0	0.0	0.0	0.00093132	0.0	0.0
37	2	3	-0.04328889	0.0	0.0	0.0	0.0	-0.00012614	0.0	0.0
38	2	11	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
39	2	12	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
40	2	13	0.0	0.0	0.00000002	0.0	0.0	0.0	0.00000000	-0.00000132
41	2	14	0.0	0.0	0.0	0.00000021	0.0	0.0	0.00013266	0.0
42	2	15	0.00148813	0.0	0.0	0.0	0.0	-0.00011135	0.0	0.0

1)Siehe Tabelle 26a und 26b.

Tabelle 26e H_2^+-Molekül. Spinor des Grundzustandes in der (1+3/1+3)-Basis.

Ω, Matrixprodukte.

NR	KERN	TYP	[1]	KOMPONENTE 1 REALTEIL	KOMPONENTE 1 IMAGINAERTEIL	KOMPONENTE 2 REALTEIL	KOMPONENTE 2 IMAGINAERTEIL	KOMPONENTE 3 REALTEIL	KOMPONENTE 3 IMAGINAERTEIL	KOMPONENTE 4 REALTEIL	KOMPONENTE 4 IMAGINAERTEIL
1	1	0	0	00419145	0.0	0.0	0.0	0.0	-0.00000397	0.0	0.0
2	1	0	0	05256867	0.0	0.0	0.0	0.0	-0.00003638	0.0	0.0
3	1	0	0	35604110	0.0	0.0	0.0	0.0	-0.00041054	0.0	0.0
4	1	0	0	21854506	0.0	0.0	0.0	0.0	-0.00153035	0.0	0.0
5	1	1	0	0	0.0	0.00000011	0.0	0.0	0.0	0.0	0.00000364
6	1	1	0	0	0.0	0.00000077	0.0	0.0	0.0	0.0	0.00041283
7	1	1	0	0	0.0	0.00000242	0.0	0.0	0.0	0.0	0.00109224
8	1	1	0	0	0.0	0.00000007	0.0	0.0	0.0	0.0	0.00035522
9	1	2	0	0	0.0	0.0	0.00000011	0.0	0.0	-0.00000364	0.0
10	1	2	0	0	0.0	0.0	0.00000077	0.0	0.0	-0.00041283	0.0
11	1	2	0	0	0.0	0.0	0.00000242	0.0	0.0	-0.00109224	0.0
12	1	2	0	0	0.0	0.0	0.00000007	0.0	0.0	-0.00035522	0.0
13	1	3	0	00003659	0.0	0.0	0.0	0.0	0.00000230	0.0	0.0
14	1	3	0	00254512	0.0	0.0	0.0	0.0	0.00043845	0.0	0.0
15	1	3	0	04707663	0.0	0.0	0.0	0.0	0.00077397	0.0	0.0
16	1	3	0	04243011	0.0	0.0	0.0	0.0	-0.00032154	0.0	0.0
17	2	0	0	00419145	0.0	0.0	0.0	0.0	0.00000397	0.0	0.0
18	2	0	0	05256867	0.0	0.0	0.0	0.0	0.00003638	0.0	0.0
19	2	0	0	35604110	0.0	0.0	0.0	0.0	0.00041054	0.0	0.0
20	2	0	0	21854506	0.0	0.0	0.0	0.0	0.00153035	0.0	0.0
21	2	1	0	0	0.0	-0.00000011	0.0	0.0	0.0	0.0	0.00000364
22	2	1	0	0	0.0	-0.00000077	0.0	0.0	0.0	0.0	0.00041283
23	2	1	0	0	0.0	-0.00000242	0.0	0.0	0.0	0.0	0.00109224
24	2	1	0	0	0.0	-0.00000007	0.0	0.0	0.0	0.0	0.00035522
25	2	2	0	0	0.0	0.0	-0.00000011	0.0	0.0	-0.00000364	0.0
26	2	2	0	0	0.0	0.0	-0.00000077	0.0	0.0	-0.00041283	0.0
27	2	2	0	0	0.0	0.0	-0.00000242	0.0	0.0	-0.00109224	0.0
28	2	2	0	0	0.0	0.0	-0.00000007	0.0	0.0	-0.00035522	0.0
29	2	3	-1	00003659	0.0	0.0	0.0	0.0	0.00000230	0.0	0.0
30	2	3	-1	00254512	0.0	0.0	0.0	0.0	0.00043845	0.0	0.0
31	2	3	-1	04707663	0.0	0.0	0.0	0.0	0.00077397	0.0	0.0
32	2	3	-1	04243011	0.0	0.0	0.0	0.0	-0.00032154	0.0	0.0

1)Siehe Tabelle 26a.

Tabelle 26f H_2^+-Molekül. Spinor des Grundzustandes in der (1+3/1+3/1)-Basis.

Ω, Matrixprodukte.

NR	KENN	TYP[1]	KOMPONENTE 1 REALTEIL	KOMPONENTE 1 IMAGINAERTEIL	KOMPONENTE 2 REALTEIL	KOMPONENTE 2 IMAGINAERTEIL	KOMPONENTE 3 REALTEIL	KOMPONENTE 3 IMAGINAERTEIL	KOMPONENTE 4 REALTEIL	KOMPONENTE 4 IMAGINAERTEIL
1	1	0	1.00418923	0.0	0.0	0.0	0.0	-0.00002262	0.0	0.0
2	1	0	0.85262492	0.0	0.0	0.0	0.0	-0.00005532	0.0	0.0
3	1	0	0.35516309	0.0	0.0	0.0	0.0	-0.00032760	0.0	0.0
4	1	0	0.21882600	0.0	0.0	0.0	0.0	-0.00099205	0.0	0.0
5	1	1	0.0	0.0	0.00000011	0.0	0.0	0.0	0.0	0.00008331
6	1	1	0.0	0.0	0.00000061	0.0	0.0	0.0	0.0	0.00042007
7	1	1	0.0	0.0	0.00000096	0.0	0.0	0.0	0.0	0.00107135
8	1	1	0.0	0.0	0.00000045	0.0	0.0	0.0	0.0	0.00035290
9	1	2	0.0	0.0	0.0	0.00000011	0.0	0.0	-0.00008331	0.0
10	1	2	0.0	0.0	0.0	0.00000061	0.0	0.0	-0.00042007	0.0
11	1	2	0.0	0.0	0.0	0.00000096	0.0	0.0	-0.00107135	0.0
12	1	2	0.0	0.0	0.0	0.00000045	0.0	0.0	-0.00035290	0.0
13	1	3	-0.00003738	0.0	0.0	0.0	0.0	0.00008303	0.0	0.0
14	1	3	-0.00253346	0.0	0.0	0.0	0.0	0.00042376	0.0	0.0
15	1	3	-0.04668482	0.0	0.0	0.0	0.0	0.00088936	0.0	0.0
16	1	3	-0.04328867	0.0	0.0	0.0	0.0	-0.00010188	0.0	0.0
17	1	11	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
18	1	12	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
19	1	13	0.0	0.0	0.00000031	0.0	0.0	0.0	0.0	0.00012369
20	1	14	0.0	0.0	0.0	0.00000031	0.0	0.0	-0.00012369	0.0
21	1	15	0.00148797	0.0	0.0	0.0	0.0	0.00012076	0.0	0.0
22	2	0	1.00418923	0.0	0.0	0.0	0.00002262	0.0	0.0	0.0
23	2	0	0.85262492	0.0	0.0	0.0	0.00005532	0.0	0.0	0.0
24	2	0	0.35516309	0.0	0.0	0.0	0.00032760	0.0	0.0	0.0
25	2	0	0.21882600	0.0	0.0	0.0	0.00099205	0.0	0.0	0.0
26	2	1	0.0	0.0	-0.00000011	0.0	0.0	0.0	0.0	0.00008331
27	2	1	0.0	0.0	-0.00000061	0.0	0.0	0.0	0.0	0.00042007
28	2	1	0.0	0.0	-0.00000096	0.0	0.0	0.0	0.0	0.00107135
29	2	1	0.0	0.0	-0.00000045	0.0	0.0	0.0	0.0	0.00035290
30	2	2	0.0	0.0	0.0	-0.00000011	0.0	0.0	-0.00008331	0.0
31	2	2	0.0	0.0	0.0	-0.00000061	0.0	0.0	-0.00042007	0.0
32	2	2	0.0	0.0	0.0	-0.00000096	0.0	0.0	-0.00107135	0.0
33	2	2	0.0	0.0	0.0	-0.00000045	0.0	0.0	-0.00035290	0.0
4	2	3	-0.00003738	0.0	0.0	0.0	0.0	0.00008303	0.0	0.0
35	2	3	-0.00253346	0.0	0.0	0.0	0.0	0.00042376	0.0	0.0
36	2	3	-0.04668482	0.0	0.0	0.0	0.0	0.00088936	0.0	0.0
37	2	3	-0.04328867	0.0	0.0	0.0	0.0	-0.00010188	0.0	0.0
38	2	11	-0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
39	2	12	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
40	2	13	0.0	0.0	0.0	0.00031	0.0	0.0	0.0	-0.00012369
41	2	14	0.0	0.0	0.0	0.00000031	0.0	0.0	0.00012369	0.0
42	2	15	0.00148797	0.0	0.0	0.0	0.0	-0.00012076	0.0	0.0

1) Siehe Tabelle 26a und 26b.

schließen, daß die $p\sigma_{g1/2}$-Beimischung von einem MS stammt, welcher aus $np_{1/2}$-Spinoren mit n>2 besteht. Dabei dürfte es sich um einen der in Kapitel III (Seite 47) erwähnten "Phantomzustände" handeln, der energetisch recht nahe beim $1s\sigma_{g1/2}$-Zustand liegt und deshalb so stark mit diesem mischt.

Die Wirkung der d-Orbitale besteht beim Dirac-Operator darin, daß der erwähnte "Phantomzustand" besser beschrieben wird und dadurch energetisch aus der Umgebung des $1s\sigma_{g1/2}$-Zustandes entfernt wird (Tabelle 26b). Offenbar gelingt das mit einem Satz d-Funktionen nicht vollständig. In den p-Beiträgen zu den großen Komponenten finden sich immer noch alternierende Vorzeichen, was ein Hinweis darauf ist, daß auch noch zusätzliche s- und p-Funktionen gebraucht werden.

Man sieht in Tabelle 26b weiterhin, daß der p_z-Beitrag in der Komponente 1 deutlich größer ist als die p_x- und p_y-Beiträge in der Komponente 2 (vergleiche Tabelle 26a). Damit erweisen sich auch hier die p_z-Orbitale als Polarisationsfunktionen der σ-artigen großen Komponente.

In Tabelle 27 sind die Bindungsenergien vom H_2^+-Molekül angegeben, die sich aus der jeweiligen Gesamtenergie in bezug auf ein H-Atom und ein Proton (mit der Energie Null) ergeben. Unter dem Vorbehalt der numerischen Genauigkeit darf man wohl beim H_2^+-Molekül von einem relativistischen Beitrag zur Bindungsenergie von $1x10^{-6}$ bis $2x10^{-6}$a.u. ausgehen. In der Literatur findet man einen Wert von 10^{-5}Ry /10/.

Tabelle 27 H_2^+-Molekül. Nichtrelativistische Bindungsenergien und relativistische Korrekturen, bezogen auf H + H^+. Alle Angaben in a.u.

	Basis	D_{nr}	Ω_{exakt} ΔD_{rel}	$\Omega_{Matrixpr.}$ ΔD_{rel}	Dirac-Op. ΔD_{rel}
A	3/3	-0.100843	+0.000000	+0.000001	-0.022653
B	1+3/1+3	-0.101339	-0.000000	+0.000001	-0.021670
B′	1+3/1+3/1	-0.101355	+0.000000	-0.000000	-0.001646
D	4+3/4+3	-0.101384	-0.000001	+0.000001	-0.021579
D′	4+3/4+3/1	-0.101399	-0.000002	+0.000001	-0.001644

V.4 Zweielektronenatome

Als erster Test für die Anwendung von Ω im Mehrelektronenfall diente die Untersuchung der Zweielektronenatome He, Li^{+}, Be^{2+}, O^{6+}, Zr^{38+} und Hg^{78+}. Diese Atome wurden mit (3+8/3+8)-Basen gerechnet (Tabelle 28). Grundlage für die Basen ist eine 8s-Huzinaga-Basis vom He /94/, die für Li^{+} bis Hg^{78+} auf das entsprechende Z "gescaled" wurde. Anschließend erhielt jede Basis noch drei "steile" s-Funktionen und drei Sätze "steiler" p-Funktionen. Bei den Atomen He, O^{6+}, Zr^{38+} und Hg^{78+} erfolgten außerdem noch Rechnungen mit kleinen (1+3/1+3)-Basen. Für Zr^{38+} und Hg^{78+} wurden dabei die Exponenten auf maximale relativistische Korrektur zur Gesamtenergie "gescaled". Beim Zr^{38+} ergab sich eine effektive Kernladung von rund 52 und beim Hg^{78+} von rund 112.

In Tabelle 29 sind die Gesamt- und Spinorenergien der Zweielektronenatome aufgeführt. Zusätzlich sind zum Vergleich die Ergebnisse von numerischen Dirac-Hartree-Fock (DHF)-Rechnungen mit dem Desclaux-Programm /49/ aufgeführt. Bei den Ergebnissen mit Ω ist außerdem die relativistische Korrektur zur Gesamtenergie (ΔE_{rel}^{Dirac}) angegeben, die sich aus dem Erwartungswert des Dirac-Hartree-Fock-Operators mit der aus Ω berechneten Wellenfunktion ergibt.

Bei den Rechnungen mit den (1+3/1+3)-Basen konnte für kleine Z noch etwa die Hälfte der relativistischen Korrektur zur Gesamtenergie, die man aus den DHF-Rechnungen erhält, reproduziert werden. Für größere Z (40 und 80) sind die Ergebnisse unbefriedigend. Der Erwartungswert des Dirac-Operators führt jedoch zu brauchbaren relativistischen Korrekturen. Dies ist auch hier ein Zeichen für die gute Qualität der Wellenfunktion, die man mit Ω erhält. Leider überträgt sich die Beschränkt-

Tabelle 28 Basen der Zweielektronenatome. Die Exponenten für s- und p-Funktionen sind gleich.

He	Li^{+}	Be^{2+}	O^{6+}	Zr^{38+}	Hg^{78+}
			(1+3/1+3)-Basen		
114.708			1835.32	77542.4	359723.
13.6232			217.972	9209.31	42722.5
1.99894			31.9831	1351.29	6268.68
.382938			6.12701	258.866	1200.89
			(3+8/3+8)-Basen		
279951.	737726.	1035170.	4140700.	126756000.	700922000.
35891.1	87824.5	147882.	591528.	15844500.	73012700.
4984.88	11555.9	21126.0	84504.0	2112600.	8691980.
755.285	1699.39	3018.00	12072.2	301800.	1207220.
124.505	280.136	498.020	1992.08	49802.0	199208.
28.0994	63.2235	112.397	449.590	11239.7	44959.0
7.92166	17.8237	31.6866	126.747	3168.66	12674.7
2.58074	5.80666	10.3230	41.2918	1032.30	4129.18
.918171	2.06589	3.67268	14.6907	367.268	1469.07
.347207	.781216	1.38883	5.55531	138.883	555.531
.137777	.309998	.551108	2.20443	55.1108	220.443

Tabelle 29 SCF-, Spinorenergien und relativistische Korrekturen für den Grundzustand der Zweielektronenatome He, Li^{+}, Be^{2+}, O^{6+}, Zr^{38+} und Hg^{78+}. Alle Angaben in a.u.

	Atom	He	Li^{+}	Be^{2+}	O^{6+}	Zr^{38+}	Hg^{78+}
(1+3/1+3)-Basis	E_{nr}^{SCF}	-2.84675			-58.7261	-1566.83	-6313.53
	ΔE_{rel}	-0.00007			-0.0256	-19.59	-194.53
	$\epsilon_{nr}(1s_{1/2})$	-.907030			-27.0214	-771.020	-3132.35
	$\Delta\epsilon_{rel}(1s_{1/2})$	-.000014			-0.0109	-9.540	-94.56
	ΔE_{rel}^{Dirac}	-0.00064			-0.0600	-34.00	-582.69
(3+8/3+8)-Basis	E_{nr}^{SCF}	-2.86164	-7.23631	-13.6111	-59.1102	-1575.08	-6350.00
	ΔE_{rel}	-0.00013	-0.00078	-0.0027	-0.0478	-33.93	-589.99
	$\epsilon_{nr}(1s_{1/2})$	-.917942	-2.79233	-5.66705	-27.1664	-755.153	-3150.11
	$\Delta\epsilon_{rel}(1s_{1/2})$	-.000034	-0.00027	-0.00101	-0.0211	-16.564	-291.31
	ΔE_{rel}^{Dirac}	-0.00015	-0.00083	-0.0028	-0.0490	-34.79	-654.07
Ref. 4,49	E_{nr}^{SCF}	-2.86168	-7.23642	-13.6113	-59.1111	-1575.11	-6350.11
	ΔE_{rel}	-0.00013	-0.00079	-0.0027	-0.0487	-34.79	-656.32
	$\epsilon_{nr}(1s_{1/2})$	-.917954	-2.79236	-5.66712	-27.1668	-775.167	-3150.17
	$\Delta\epsilon_{rel}(1s_{1/2})$	-.000037	-0.00027	-0.00103	-0.0215	-16.991	-324.16

heit von Ω nicht auf den Erwartungswert des Dirac-Operators. Die großen Basen zeigen bis zum O^{6+} Ergebnisse, die weitgehend mit denen der DHF-Rechnungen übereinstimmen. Die Abweichung in den relativistischen Korrekturen von Gesamt- und Spinorenergien liegt beim O^{6+} bei knapp 2%, beim Zr^{38+} bei 2.5% und beim Hg^{78+} bei rund 10%. Für die vergleichsweise großen Abweichungen beim Hg^{78+} lassen sich zwei Gründe angeben.

Zum einen ist der höchste Exponent in der Basis (siehe Tabelle 28) immer noch nicht hoch genug, die Singularität der Wellenfunktion am Ursprung wird also nicht ausreichend simuliert (siehe Seite 68). Da es zu schlechteren Ergebnissen führt, wenn man den Quotienten zweier aufeinander folgender Exponenten größer als 10 wählt, müßte die Basis noch nach oben erweitert werden.

Zum anderen ist in Ω (4.3,4.15) der Einfluß der kleinen Komponenten der Spinoren im Vergleich zum Dirac-Operator nicht um $1/(c^2)$ sondern um $(Z/c)^2$ herabgesetzt. Man erkennt das, wenn man beispielsweise den Erwartungswert von $c\vec{\alpha}\vec{p}$ mit dem von $[\vec{\alpha}\vec{p},V]_+/(2mc)$ vergleicht (siehe Anhang A). Der Faktor $(Z/c)^2$ beträgt für Z=80 0.34, während er für Z=8 lediglich den Wert 0.0034 hat.

Für das He-Atom existieren zwei weitere, mit der vorliegenden Arbeit vergleichbare Rechnungen mit der Dirac-Gleichung. Einmal wurde in einer Basis von Slaterfunktionen des Typs

$$\xi(r) = Nr^{\gamma}e^{-\zeta r}$$

gerechnet, wobei γ nicht ganzzahlig war /71/, und ein anderes Mal in einer Basis von einfachen Gaußfunktionen, wie sie auch in der vorliegenden Arbeit verwandt worden sind /74/. Die Ergebnisse sind in Tabelle 30 zusammengestellt. Man sieht insbesondere bei den Rechnungen mit

Tabelle 30 He-Atom. Vergleichsrechnungen anderer Autoren mit der originalen Dirac-Gleichung.

Ref. 71	nichtrel.	Δ_{rel}	Basis
E^{SCF}	-2.861680	-0.000158	3 Slaterfunktionen[a]
$\epsilon(1s_{1/2})$	-0.91795	0.00000	

Ref. 74[b]	nichtrel.	Δ_{rel}	Δ_{rel}^{∞} [c]	Basis
E^{SCF}	-2.84706	-0.01698	-0.00012	
$\epsilon(1s_{1/2})$	-0.913330	-0.003150	-0.000028	4s/4p
$\langle J-K \rangle$	1.020384	0.010700	0.000066	
E^{SCF}	-2.86166	-0.00015	-0.00013	
$\epsilon(1s_{1/2})$	-0.917949	-0.000042	-0.000035	11s/11p
$\langle J-K \rangle$	1.025761	0.000069	0.000063	

a) Die radiale Dirac-Gleichung ist nach Slaterfunktionen des Typs $\xi(r)=Nr^{\gamma}\exp(-\zeta r)$ entwickelt worden. γ nicht ganzzahlig.

b) Algebraisierung der Dirac-Gleichung mit einfachen Gaußfunktionen wie in der vorliegenden Arbeit (siehe Anhang C).

c) Relativistische Korrektur bezogen auf die Dirac-Gleichung für große Lichtgeschwindigkeit (nichtrelativistischer Grenzfall) mit Substitution der kleinen Komponenten.

Gaußfunktionen, daß der Dirac-Operator bei der Algebraisierung dazu neigt, zu große relativistische Korrekturen zu liefern. Lediglich in bezug auf die Ergebnisse mit einem besonderen Operator für den nichtrelativistischen Grenzfall wurden Werte erhalten, die in der größten Basis gut mit denen aus der vorliegenden Arbeit übereinstimmen.

Tabelle 31 enthält die Erwartungswerte von

$$\frac{[\vec{\alpha}\vec{p},(V+J-K)]_+}{2mc} \text{ und } \frac{(V+J-K)^2}{2mc^2} .$$

Es sei noch einmal darauf hingewiesen, daß die Produkte von J-K hier als Matrixprodukte (siehe Seite 60, 62 und 63) ausgeführt worden sind. Man sieht an den Quotienten q_1 (siehe Seite 74), daß das Verhältnis der beiden Erwartungswerte vergleichbar ist mit jenem der Einelektronenatome H und O^{7+} (Tabellen 9 und 15).

Auch der relativistische Virialsatz ist ähnlich gut wie bei den Einelektronenatomen erfüllt (q_2 und q_2'). Es zeigt sich jedoch deutlich, daß die Qualität der Ergebnisse für das Hg^{78+}-Atom schlechter als bei den anderen Systemen ist.

q_4 ist definiert durch (B.9) und entspricht einem Scalingfaktor, wie man ihn auch bei nichtrelativistischen Rechnungen verwendet. Obwohl die kleinen Basen für Zr^{38+} und Hg^{78+} "gescaled" worden sind, unterscheidet sich bei ihnen q_4 recht deutlich von Eins. Die Abweichung erklärt sich jedoch daraus, daß das Scaling nur in Hinblick auf die relativistische Korrektur zur Gesamtenergie und nicht auf die Gesamtenergie selbst durchgeführt worden ist. Die Diskrepanz ist natürlich eine Folge der geringen Basisgröße. In der großen Basis deutet q_4 bei Zr^{38+} und Hg^{78+} an, daß die Basis durch Scaling noch

Tabelle 31 Erwartungswerte und Quotienten des Grundzustandes der Zweielektronenatome He, Li^{+}, Be^{2+}, O^{6+}, Zr^{38+} und Hg^{78+}. Siehe Erläuterungen im Text auf Seite 74 und 147.

Atom	$\left\langle \frac{[\alpha p, F]_+}{2mc} \right\rangle$ a)	$\left\langle \frac{F^2}{2mc^2} \right\rangle$ a)	q_1	q_2	q_2'	q_4
			(1+3/1+3)-Basis			
He	-0.001993	0.001072	1.07616	.992756	.985541	.994601
O^{6+}	-0.71917	0.38192	1.06212	1.00503	1.01006	1.00569
Zr^{38+}	-538.32	285.98	1.06252	1.00520	1.01058	.999862
Hg^{78+}	-9949.6	5578.9	1.12143	1.03812	1.08128	1.00398
			(3+8/3+8)-Basis			
He	-0.002143	0.001083	1.01017	1.00001	1.00003	1.00001
Li^{+}	-0.012679	0.006368	1.00448	1.00002	1.00004	1.00001
Be^{2+}	-0.043312	0.021718	1.00286	1.00002	1.00005	1.00002
O^{6+}	-0.78045	0.39089	1.00172	1.00004	1.00007	1.00002
Zr^{38+}	-604.75	303.57	1.00378	1.00052	1.00107	1.00025
Hg^{78+}	-15204.	7758.2	1.02055	1.00695	1.01539	1.00264

a) F=V+J-K. Zahlenwerte in a.u.

verbessert werden könnte.

Tabelle 32 enthält die nichtrelativistischen Erwartungswerte der Elektronenwechselwirkung und von r^2 und deren relativistische Korrekturen. Auch hier zeigt sich bei den großen Basen (zumindest für kleine Z) eine gute Übereinstimmung mit den DHF-Ergebnissen und den Ergebnissen aus /74/ (Tabelle 30) in der 11s/11p-Basis.

Von der Z-Abhängigkeit der relativistischen Korrekturen sollte man erwarten, daß sie Z^4 (Z^3 bei der Elektronenwechselwirkung, da $\langle J\text{-}K\rangle_{nr} \sim Z$) entspräche. In den Abbildungen 3a-c sieht man jedoch, daß das Verhalten zumindest für kleine Z ein anderes ist (vergleiche Abb. 1, Seite 8). Offenbar muß man die Abschirmung der Kernladung in Form eines $Z_{eff}=Z-\delta$ berücksichtigen. Nach Slater sollte δ für 1s-Elektronen 0.3 sein. Die verschiedenen Möglichkeiten der Abhängigkeit von Z_{eff} sind ebenfalls in den Abbildungen 3a-c dargestellt. Eine eindeutige Aussage über die Abhängigkeit läßt sich aus den Darstellungen nicht ableiten. Es scheint jedoch, daß die relativistischen Korrekturen zumindest quadratisch von Z_{eff} abhängen ($Z^2Z_{eff}^2$ bzw. ZZ_{eff}^2).

V.5 Li- und Be-Atom

Beim Li- und beim Be-Atom werden im Grundzustand Spinoren zur Hauptquantenzahl 2 ($2s_{1/2}$) besetzt. Dementsprechend muß eine Basis für diese Atome "flache" Funktionen enthalten, um auch die Valenzschale beschreiben zu können. In Tabelle 33 sind die in dieser Arbeit für Li und Be verwendeten Basen angegeben. Bei den großen Basen handelt es sich um (3+8/3+8)-Basen vom Li^+ bzw. Be^{2+}, deren vier höchste Exponenten (s und p) kontrahiert sind, und die um je drei "flache" s-Funktionen und drei Sätze "flacher" p-Funktionen ergänzt worden sind. Die

Tabelle 32 Erwartungswerte von G=J-K und r^2 sowie deren relativistische Korrekturen für den Grundzustand der Zweielektronenatome He, Li^+, Be^{2+}, O^{6+}, Zr^{38+} und Hg^{78+}.

Atom	$\langle G\rangle_{nr}$	$\Delta\langle G\rangle_{rel}$ a)	$\langle r^2\rangle_{nr}$ b)	$\Delta\langle r^2\rangle_{rel}$ b)
		(1+3/1+3)-Basis		
He	1.03269	0.00004	1.11973	-0.00005
O^{6+}	4.68331	0.00380	0.05631	-0.00007
Zr^{38+}	24.7910	0.5145	0.00186	-0.00005
Hg^{78+}	48.8281	5.3994	0.00050	-0.00010
		(3+8/3+8)-Basis		
He	1.02576	0.00006	1.18467	-0.00011
Li^+	1.65165	0.00025	0.44536	-0.00010
Be^{2+}	2.27700	0.00063	0.23186	-0.00010
O^{6+}	4.77740	0.00559	0.05195	-0.00010
Zr^{38+}	24.7770	0.7970	0.00191	-0.00009
Hg^{78+}	49.7762	7.3744	0.00047	-0.00009
		Ref. 4,49		
He	1.02577	0.00006	1.18483	-0.00011
Li^+	1.65169	0.00025	0.44532	-0.00010
Be^{2+}	2.27707	0.00063	0.23183	-0.00010
O^{6+}	4.77757	0.00566	0.05194	-0.00010
Zr^{38+}	24.7779	0.8120	0.00191	-0.00009
Hg^{78+}	49.7779	8.0013	0.00047	-0.00010

a) in a.u. ; b) in a_o^2 .

Abbildung 3a Z-Abhängigkeit von ΔE_{rel}^{SCF} für den Grundzustand der Zweielektronenatome He, Li^{+}, Be^{2+}, O^{6+}, Zr^{38+} und Hg^{78+}.

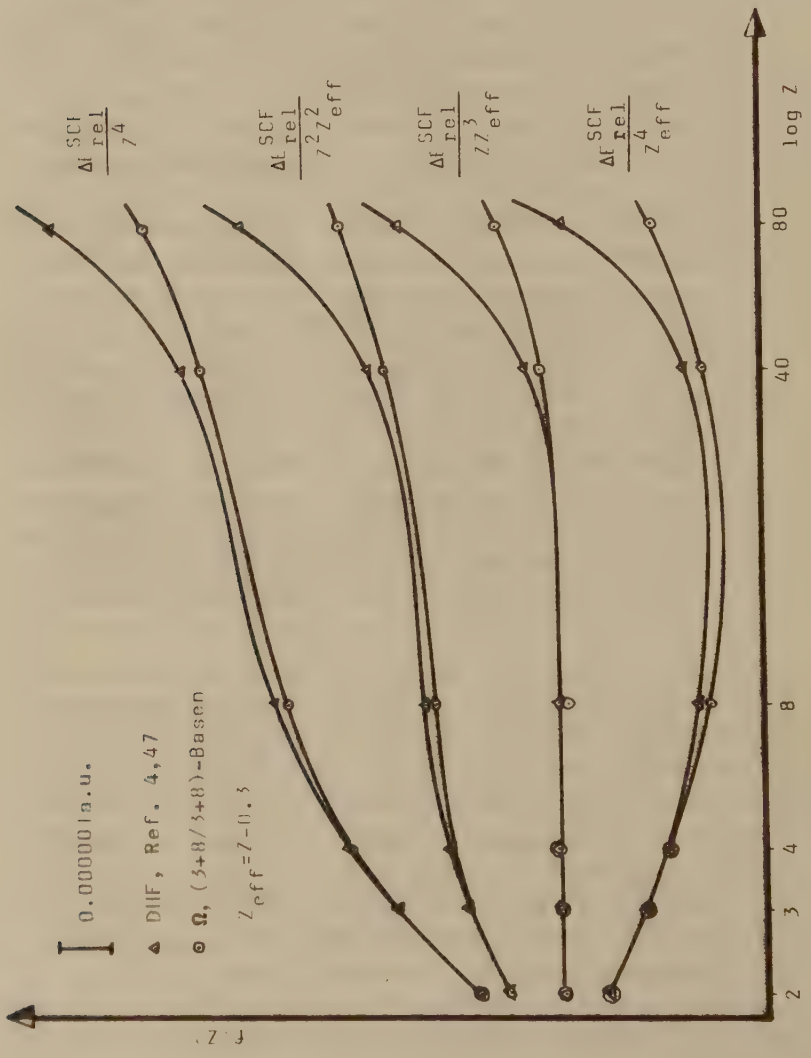


Abbildung 3b Z-Abhängigkeit von $\Delta\epsilon(1s_{1/2})_{rel}$ und $\langle r^2\rangle_{rel}$ für den Grundzustand der Zweielektronenatome He, Li^+, Be^{2+}, O^{6+}, Zr^{38+} und Hg^{78+}.

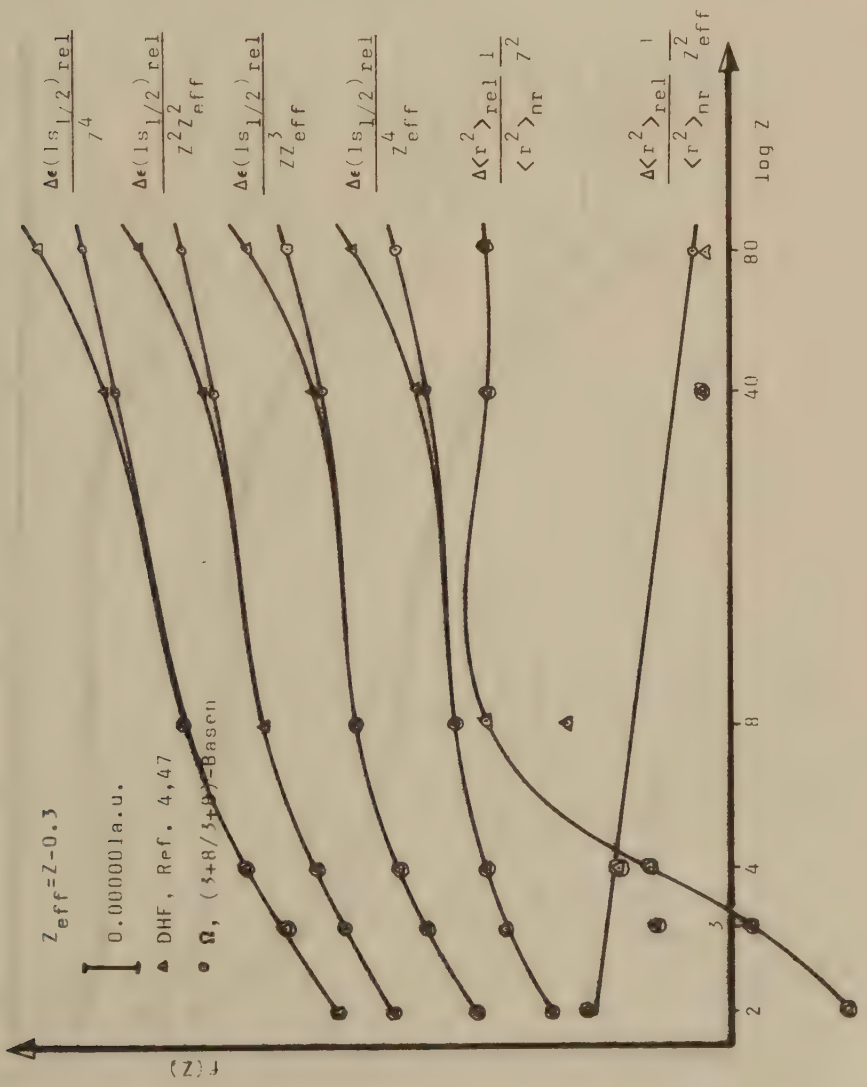


Abbildung 3c Z-Abhängigkeit von $\Delta\langle J\text{-}K\rangle_{rel}$ für den Grundzustand der Zweielektronenatome He, Li^{+}, Be^{2+}, O^{6+}, Zr^{38+} und Hg^{78+}.

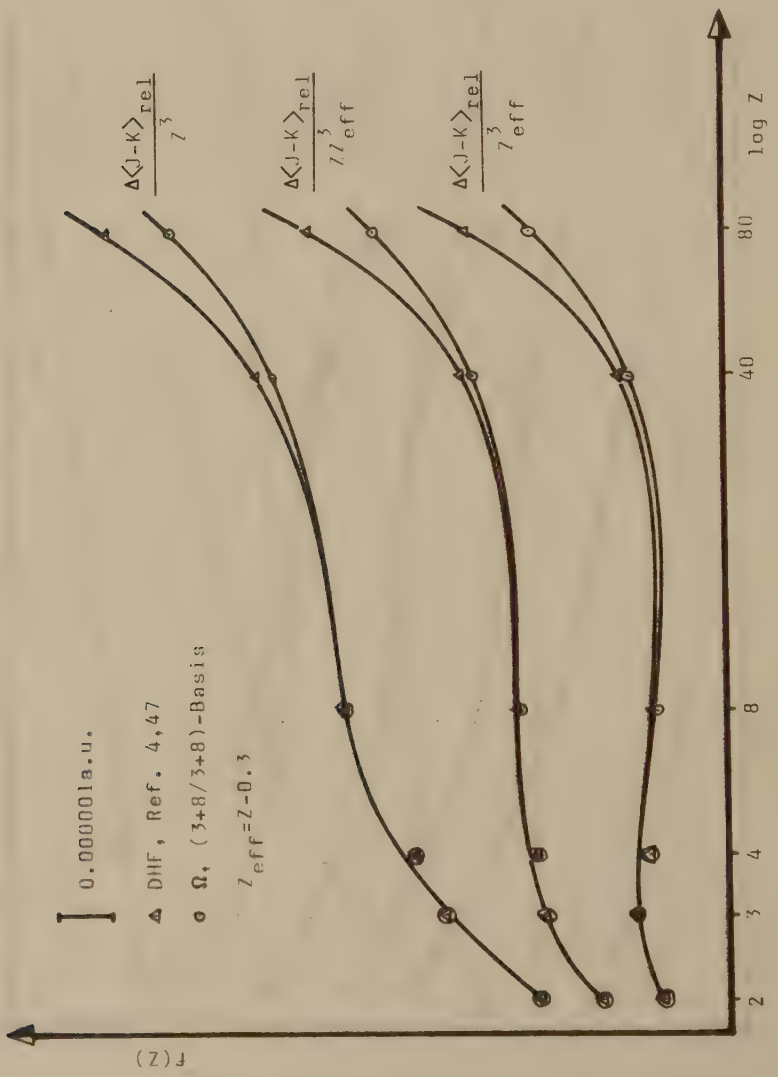


Tabelle 33 Basen für Li- und Be-Atom. Die Kontraktionen sind vom Li^{+}(3+8/3+8), bzw. Be^{2+}(3+8/3+8) übernommen.

Li 3+8+3/3+8+3			Be 3+8+3/3+8+3			Be 1+6+1/1+6+1
Kontraktionskoeffizienten		Exponenten	Kontraktionskoeffizienten		Exponenten	Exponenten
s	p		s	p		
0.000583	0.059093	737726.	0.000778	0.066789	1035170.	3448.74
0.007873	0.251980	87824.5	0.007793	0.244083	147882.	492.677
0.085592	1.10492	11555.9	0.084517	1.08036	21126.0	74.2075
0.949160	4.47877	1699.39	0.950467	4.50116	3018.00	16.8753
		280.136			498.020	4.64675
		63.2235			112.397	1.40695
		17.8237			31.6866	.281390
		5.80666			10.3230	.0562779
		2.06589			3.67268	
		.781216			1.38883	
		.309998			.551108	
		.123999			.211965	
		.0495997			.0785054	
		.0198399			.0280377	

Kontraktionskoeffizienten stammen aus den $1s_{1/2}$-Spinoren der entsprechenden Rechnungen vom Li^+ und Be^{2+}. Für die nichrelativistischen Vergleichsrechnungen wurden die Koeffizienten aus den nichtrelativistischen Rechnungen vom Li^+ und Be^{2+} genommen. Die Abstufung der "flachen" Exponenten ist so gewählt, daß effektiv alle drei zusätzlichen Exponenten für die $2s_{1/2}$-Spinoren zur Verfügung stehen.

Beim Be-Atom wurde außerdem eine Rechnung mit einer etwas kleineren Basis durchgeführt. Es handelt sich dabei um eine modifizierte 6s-Huzinaga-Basis, die um je einen "steilen" und einen "flachen" Exponenten ergänzt worden ist.

Die Ergebnisse für das Be-Atom sind in Tabelle 34 aufgeführt. Zum Vergleich sind wiederum die DHF-Ergebnisse /4/ sowie die Ergebnisse aus Ref. 71 (Dirac-SCF-Rechnung mit Slaterfunktionen) angegeben. Die Abweichung in der relativistischen Korrektur der Gesamtenergie beträgt bei Ω in bezug auf das DHF-Ergebnis 17% für die (1+6+1/1+6+1)-Basis und 3% für die (3+8+3/3+8+3)-Basis. Die relativistischen Korrekturen der Spinorenergien stimmen bei der großen Basis recht gut mit den DHF-Ergebnissen überein, während bei der kleinen Basis besonders für die Energie des $1s_{1/2}$-Spinors eine zu kleine relativistische Korrektur (23% Abweichung in bezug auf DHF) herauskommt. Offenbar enthält die (1+6+1/1+6+1)-Basis nicht genügend große Exponenten. Da schon die nichtrelativistischen Orbitalenergien tiefer als bei der großen Basis liegen, geht der Fehler ursächlich von der Elektronenwechselwirkung aus.

Der Erwartungswert von r^2 für die K-Schale zeigt, daß die relativistische Kontraktion durch die Valenzelektronen nicht merklich beeinflußt wird (vergl. Tabelle

Tabelle 34 Be-Atom. Energien und Erwartungswerte des Grundzustandes sowie relativistische Korrekturen. Siehe Erläuterungen im Text auf Seite 74 und 147.

	nr (1+6+1/1+6+1)	Δ_{rel}	nr (3+8+3/3+8+3)	Δ_{rel}	nr Ref. 4 (DHF)	Δ_{rel}	nr Ref. 71[a)]	Δ_{rel}
E^{SCF} b)	-14.5602	-0.0024	-14.5728	-0.0028	-14.5730	-0.0029	-14.5730	-0.0029
$\epsilon(1s_{1/2})$ b)	-4.75031	-0.00063	-4.73259	-0.00081	-4.73269	-0.00081	-4.73267	-0.00082
$\epsilon(2s_{1/2})$ b)	-.312218	-.000047	-.309260	-.000052	-.309270	-.000053	-0.30927	-0.00005
$\langle J-K \rangle$ b)	4.43518	0.00101	4.48910	0.00110				
$\langle r^2 \rangle (1s_{1/2})$ c)	0.23336	-0.00009	0.23297	-0.00010	0.23296	-0.00010		
$\langle r^2 \rangle (2s_{1/2})$ c)	9.6124	-0.0029	8.4320	-0.0028	8.4264	-0.0028		
$\left\langle \frac{[\alpha p, F]_+}{2mc} \right\rangle$ b,d)		-.026655		-.044134				
$\left\langle \frac{F^2}{2mc^2} \right\rangle$ b,d)		.013616		.021793				
q_1		1.00830		.987567				
q_2		.999745		1.00002				
q_2'		.999491		1.00003				
q_4		1.00023		1.00001				

a) Siehe Bemerkungen zur Tabelle 30, Seite 113. b) In a.u. c) In a_o^2. d) F=V+J-K.

32, Seite 117 und Tabelle 2, Seite 11). Für die Valenzschale ergibt sich ein rund dreißigmal größerer Effekt. Betrachtet man jedoch die relative Änderung

$$\frac{\Delta\langle r^2\rangle_{rel}}{\langle r^2\rangle_{nr}} ,$$

dann nimmt der Effekt mit steigender Hauptquantenzahl ab.

Der Quotient q_1 (siehe Seite 74) unterscheidet sich deutlich vom entsprechenden Wert für das Be^{2+}-Atom (Tabelle 32, Seite 115). Die Abweichung steht zweifellos im Zusammenhang mit den $2s_{1/2}$-Spinoren. Es besteht die Möglichkeit, daß Eins nicht der theoretische Wert ist, was jedoch von q_1 in der kleinen Basis nicht unbedingt bestätigt wird. Der Vergleich mit der kleinen Basis läßt eher vermuten, daß die große Basis etwas unausgewogen zwischen $1s_{1/2}$ (11s/11p-Basis) und $2s_{1/2}$ (3s/3p-Basis) ist.

Der relativistische Virialsatz ist dagegen genauso gut wie bei den Einelektronenatomen (Tabelle 32) erfüllt. Bei q_4 zeigt sich, daß vom globalen Scaling nur bei der kleinen Basis eine Verbesserung der Ergebnisse zu erwarten ist.

Das Li-Atom ist ein sogenanntes "open-shell"-System, da in der Valenzschale ein ungepaartes Elektron vorliegt. Der Grundzustand ist ein $^2S_{1/2}$-Zustand oder, in der Bezeichnungsweise der j-j-Kopplung, ein J=1/2-Zustand. In Tabelle 35 sind die Ergebnisse der Rechnungen aufgeführt.

Da das SCF-Schema für Ω in dieser Arbeit "unrestricted" (siehe Seite 58/59) formuliert worden ist, besteht keine Entartung der beiden $1s_{1/2}$-Spinoren mehr. Das liegt

Tabelle 35 Li-Atom, (3+8+3/3+8+3)-Basis in der Kontraktion [4,10x1/4,10x1]. Energien, Erwartungswerte und relativistische Korrekturen für den Grundzustand. Siehe Erläuterungen im Text auf Seite 74 und 147.

	unrestricted nr	unrestricted Δ_{rel}	restricted nr
E^{SCF} a)	-7.43265	-0.00079	-7.43262
$\epsilon(1s_{1/2},+1/2)^{a,c)}$	-2.48665	-0.00024	} -2.47771
$\epsilon(1s_{1/2},-1/2)^{a,c)}$	-2.46867	-0.00023	
$\epsilon(2s_{1/2},+1/2)^{a,c)}$	-.196363	-.000016	-.196318
$\langle J-K\rangle^{a)}$	2.28096	0.00031	
$\langle r^2\rangle(1s_{1/2},+1/2)^{b,c)}$	0.44406	-0.00010	
$\langle r^2\rangle(1s_{1/2},-1/2)^{b,c)}$	0.44884	-0.00010	
$\langle r^2\rangle(2s_{1/2},+1/2)^{b,c)}$	17.754	-0.003	
$\left\langle \frac{[\alpha p,F]}{2mc} \right\rangle^{a)}$		-.012710	
$\left\langle \frac{F^2}{2mc^2} \right\rangle^{a)}$		.006336	
q_1		.996967	
q_2		1.00002	
q_2'		1.00004	
q_4		1.00001	

Ref. 4 (DHF, restricted)

E^{SCF} a)	-7.43273	-0.00080
$\epsilon(1s_{1/2})^{a)}$	-2.47773	-0.00025
$\epsilon(2s_{1/2})^{a)}$	-.196323	-.000016
$\langle r^2\rangle(1s_{1/2})^{b)}$	0.44680	-0.00010
$\langle r^2\rangle(2s_{1/2})^{b)}$	17.738	-0.003

a) In a.u. b) In a_o^2. c) Die Bezeichnung ist (nlj,m_j).

daran, daß in der gewählten Formulierung die Austauschwechselwirkung mj-abhängig ist. In der Sprache der L-S-Kopplung würde man sagen, das 2s-Elektron hat mit demjenigen ls-Elektron eine Austauschwechselwirkung, das den gleichen Spin hat. Dadurch werden diese beiden Elektronen energetisch etwas begünstigt, während das zweite ls-Elektron keinen Austausch erfährt und deshalb energetisch angehoben wird. Die Verschiebungen beziehen sich auf den "restricted" Fall, wo der Austausch über beide ls-Elektronen gemittelt wird.

Das "austauschfähige" ls-Elektron befindet sich etwas näher am Kern und hat dadurch eine größere relativistische Korrektur zur Spinorenergie. Trotz allem stimmt der relativistische Beitrag zur Gesamtenergie gut mit dem "restricted" DHF-Ergebnis überein.

Das Li- und das Be-Atom sind die einzigen Beispiele in dieser Arbeit, bei denen der Erwartungswert von $[\vec{\alpha}\vec{p},F]_+/(2mc)$ dem Betrage nach größer als das doppelte des Erwartungswertes von $F^2/(2mc^2)$ ist. Anders als beim Be-Atom weicht q_1 jedoch beim Li-Atom nur ähnlich weit von Eins ab wie beim Li^+-Atom. In den übrigen Quotienten bestehen dagegen so gut wie keine Unterschiede zwischen Li und Be.

Es sei abschließend darauf hingewiesen, daß die Wellenfunktion des Li-Atoms durch die Aufspaltung des $ls_{1/2}$-Niveaus keine Eigenfunktion von

$$J^2 = \left(\sum_{i=1}^{3} j(i)\right)^2$$

ist.

V.6 Das H_2-Molekül

Als Beispiel für ein Zweielektronenmolekül wurde das H_2 untersucht. Dies geschah mit drei verschiedenen Basen. Die kleinste Basis ist identisch mit der Basis B beim H_2^+-Molekül, bzw. H-Atom (siehe Tabelle 7, Seite 70). Außerdem wurden die Basen D und F benutzt, deren Kontraktionen in Tabelle 36 angegeben sind. Da sich die Verwendung von d-Funktionen für Rechnungen mit Ω beim H_2^+-Molekül als unnötig erwiesen hat, konnte die Basis D etwas geringer kontrahiert eingesetzt werden, nämlich mit [3,4x1/3,4x1]. Die Kontraktion der s-Funktionen für die nichtrelativistischen Rechnungen stammt aus den entsprechenden nichtrelativistischen Rechnungen vom H-Atom. Für die p-Funktionen stand jedoch nur die relativistische Kontraktion zur Verfügung, da ein nichtrelativistisches 1s-Orbital keine p-Beiträge hat.

Um den Virialsatz (Anhang B) in möglichst einfacher Form anwenden zu können, wurde zunächst in allen drei Basen der Gleichgewichtsabstand (dE/dR=0) möglichst genau durch nichtrelativistische Rechnungen bestimmt, so daß nur einige wenige relativistische Rechnungen nötig waren. Dieses Vorgehen ist gerechtfertigt, da der relativistische Einfluß auf die Bindungslänge als äußerst klein zu erwarten ist.

Die Gleichgewichtsabstände für die drei verschiedenen Basen wurden durch Polynomanpassungen 4. Grades mit je acht äquidistanten Punkten (Abstand $0.001a_0$), die annähernd symmetrisch um das Minimum verteilt waren, bestimmt. Die Standardabweichung der Anpassungen war in keinem Falle größer als $10^{-9}a_0$.

Die Ergebnisse sind in Tabelle 37 aufgeführt. Bei der (1+3/1+3)- und bei der (4+3/4+3)-Basis ergab sich der

Tabelle 36 H_2^+-Molekül. Kontraktion der Basen.

(4+3/4+3)-Basis (D)[a]			(3+6/3+6)-Basis (F)[a]		
Kontraktionskoeffizienten		Exponenten	Kontraktionskoeffizienten		Exponenten
s	p		s	p	
relativistisch					
0.009496	0.308009	8538.40	0.000027	0.009762	60000.0
0.073260	1.055161	1293.70	0.000477	0.050123	6000.00
0.955522	4.484434	196.000	0.007959	0.276520	602.000
			0.114189	1.303754	68.1600
			0.930820	4.352230	10.2465
nichtrelativistisch					
0.009471	wie relativistisch	8538.40	0.000027	wie relativistisch	60000.0
0.073172		1293.70	0.000476		6000.00
0.955581		196.000	0.007951		602.000
			0.114165		68.1600
			0.930837		10.2465

a) Siehe Tabelle 7, Seite 70.

Tabelle 37 H_2-Molekül. Eigenschaften des Grundzustandes. Siehe Erläuterungen im Text auf Seite 74 und 147.

Basis	1+3/1+3	4+3/4+3	3+6/3+6
Kontraktion	-	[3,4x1/3,4x1]	[5,4x1/5,4x1]
$R(H-H)^{a)}$	1.39594	1.39594	1.38603
$E_{nr}^{ges\ b,c)}$	-1.130013	-1.130219	-1.133494
$\Delta E_{rel}^{ges\ b,c)}$	-0.000010	-0.000016	-0.000017
$\epsilon(1s\sigma_{gl/2})_{nr}^{c)}$	-0.594569	-0.594623	-0.596927
$\Delta\epsilon(1s\sigma_{gl/2})_{rel}^{c)}$	-0.000003	-0.000005	-0.000005
$\langle J-K\rangle_{nr}^{c)}$	0.657238	0.657337	0.661125
$\Delta\langle J-K\rangle_{rel}^{c)}$	0.000004	0.000006	0.000007
$\left\langle \frac{[\alpha p,\bar{F}]_+}{2mc} \right\rangle^{c,d)}$	-0.000249	-0.000263	-0.000268
$\left\langle \frac{\bar{F}^2}{2mc^2} \right\rangle^{c,d)}$	0.000142	0.000143	0.000144
q_1	1.13882	1.08667	1.07849
q_2	1.00161	1.00140	1.00037
q_2'	1.00321	1.00279	1.00074
q_4	1.00386	1.00365	1.00007
$\Delta E_{rel}^{Dirac\ c)}$	-0.00200	-0.00211	-0.00215
$D_{nr}^{c,e)}$	0.133426	0.133497	0.133562
$\Delta D_{rel}^{c)}$	0.000002	0.000004	0.000004
$\Delta R(H-H)_{rel}^{a)}$	-0.00003	-0.00004	- f)

a) In a_o. b) $E^{ges}=E^{SCF}+1/R$. c) In a.u. d) $\bar{F}=V+J-K+1/R$.

e) Dissoziationsenergie, bezogen auf 2 H-Atome.

f) Nicht berechnet.

gleiche Kernabstand, da beide Basen in den "flachen" Funktionen übereinstimmen. Der verhältnismäßig kurze Gleichgewichtsabstand in der größten Basis ist eine Folge der starken Kontraktion dieser Basis [5,4x1/5,4x1].

Vergleicht man die Gesamt- und Spinorenergien und deren relativistische Korrekturen mit den Ergebnissen anderer Autoren (Tabelle 38), dann scheinen die Korrekturen für die mittlere und die große Basis etwas zu groß zu sein. Dabei ist jedoch zu berücksichtigen, daß die Rechnungen der anderen Autoren bei einem größeren Kernabstand durchgeführt worden sind. Entsprechend ihrer Abstandsabhängigkeit /96/, müssen die relativistischen Effekte dabei kleiner herauskommen. Darüber hinaus ist die Kontraktion der p-Funktionen für die nichtrelativistischen Rechnungen etwas ungünstig. Der Unterschied in der Gesamtenergie zu einer unkontrahierten Rechnung ist größer als die relativistische Korrektur. Beim Vergleich mit Ref. 96 ist außerdem zu beachten, daß dort Breitwechselwirkung und Korrelation berücksichtigt worden sind, die offenbar die relativistischen Effekte des Typs 1 dämpfen.

Die relativistische Korrektur der Elektronenwechselwirkung stimmt bei der mittleren und großen Basis gut mit dem Ergebnis aus Ref. 74 in der 5s/5p/1d-Basis von 0.0000066a.u. überein. Hierbei handelt es sich um die Korrektur in bezug auf den nichtrelativistischen Grenzfall (siehe Bemerkungen zu Tabelle 30, Seite 113). Bezogen auf eine normale nichtrelativistische Rechnung, wird dagegen in Ref. 74 eine Korrektur von 0.0002733a.u. angegeben. Die entsprechenden nichtrelativistischen Erwartungswerte der Elektronenwechselwirkung sind 0.6581798a.u. bzw. 0.6579131a.u.

Der Erwartungswert von $[\vec{\alpha}\vec{p},\vec{F}]_+$ enthält wie beim H_2^+ auch

Tabelle 38 H_2-Molekül. Rechnungen anderer Autoren.

Basis	R(H-H)[a]	E_{nr}[b]	ΔE_{rel}[b]	ΔE_{rel}^{∞}[b,c]	ϵ_{nr}[b]	$\Delta\epsilon_{rel}$[b]	$\Delta\epsilon_{rel}^{\infty}$[b,c]
Ref. 96, Störungstheorie 1. Ordnung, elliptische Koordinaten.							
	1.4011[d]	-1.1744746	-0.0000109				
Ref. 74, Dirac-Gleichung in Gauß-Basis.							
3s/3p		-1.119761	-0.0273	-0.000018			
4s/4p/1d	1.4011[d]	-1.129304	-0.00559	-0.000015			
5s/5p		-1.132172	-0.00727	-0.000014			
5s/5p/1d		-1.132221	-0.000898	-0.0000138	-0.5940049	-0.0003124	-0.0000037
Ref. 70, Dirac-Gleichung in Basis aus kartesischen Gauß-Funktionen.							
3s/3p		-1.096733		-0.000006	-0.62266		0.00000
3s/5p	1.4011[d]	-1.150555		-0.000011	-0.57443		+0.00001
3s/2p/1d		-1.132054		-0.000009	-0.60041		+0.00001
4s/3p/2d/1f		-1.119353		-0.000013	-0.59168		-0.00001

a) In a_o. b) In a.u.

c) Bezogen auf das nichtrelativistische Limit der Dirac-Gleichung (siehe Anmerkungen zu Tabelle 30, Seite 113). d) Experimenteller Abstand.

die Kern-Kern-Wechselwirkung (siehe Seite 56/57):

$$[\vec{\alpha}\vec{p},\bar{F}]_+ = [\vec{\alpha}\vec{p},(V_{\text{Kern-Elektron}}+V_{\text{Kern-Kern}}+J-K)]_+.$$

Entsprechend ist

$$\bar{F}^2 = (V_{\text{Kern-Elektron}}+V_{\text{Kern-Kern}}+J-K)^2.$$

Wiederum erweist sich das Quadrat der potentiellen Energie als weniger basisabhängig (Tabelle 37). Das Verhältnis der Erwartungswerte zueinander (q_1, siehe Seite 74 und 55/56) unterscheidet sich etwas mehr von Eins als beim H_2^+-Molekül (Tabelle 24, Seite 98). Der relativistische Virialsatz (q_2, q_2') ist etwas besser erfüllt (vergleiche Tabelle 25, Seite 99).

Die relativistischen Korekturen zur Gesamtenergie, die sich aus dem Erwartungswert des Dirac-Operators ergeben ($\Delta E_{\text{rel}}^{\text{Dirac}}$), sind beispielsweise im Vergleich zum Ergebnis von Ref. 96 (Tabelle 38) um einen Faktor 20 zu groß. Im Gegensatz zu den Ergebnissen bei Atomen (Tabelle 29, Seite 111) schafft es die mit Ω berechnete Wellenfunktion hier nicht mehr, die nachteiligen Eigenschaften des Dirac-Operators zu dämpfen. Auch aus den Rechnungen von Ref. 74 ergeben sich in bezug auf nichtrelativistische Rechnungen ähnlich große relativistische Korrekturen.

In der drittletzten Zeile von Tabelle 37 sind die nichtrelativistischen Bindungenergien, in der Zeile darunter die entsprechenden relativistischen Korrekturen angegeben. Die Angaben beziehen sich auf zwei getrennte H-Atome. Zweifellos liegen die relativistischen Korrekturen zur Bindungsenergie an der Grenze der numerischen Genauigkeit, jedoch scheint die Größenordnung richtig zu sein. In Ref. 96 wird ein Wert von 0.0000024a.u. angegeben.

In der letzten Zeile von Tabelle 37 sind Abschätzungen der relativistischen Kontraktion der H-H-Bindungslänge aufgeführt. Sie wurden für die kleine und die mittlere Basis aus drei relativistischen und nichtrelativistischen Rechnungen bei gleichen Kernabständen bestimmt. Dabei handelte es sich um den nichtrelativistischen Gleichgewichtsabstand und je einen Abstand, der um $0.001 a_0$ kürzer, bzw. länger war. Aus der Lage der Minima der Parabeln, die jeweils an die nichtrelativistischen und relativistischen Punkte angepaßt wurden, ergaben sich die Werte aus Tabelle 37. Zum Vergleich sei der Wert von $-0.00003 a_0$ für das H_2^+-Molekül /10/ genannt.

VI. Schlußbemerkung

Bei den Anwendungsbeispielen in Kapitel V ist die quadrierte Dirac-Gleichung der originalen Dirac-Gleichung gegenübergestellt. Zweifellos zeigt sich dabei, daß die originale Dirac-Gleichung bei Atomen auch mit kleinen Basen brauchbare Ergebnisse liefert. Die Fehler in den Energien sind verhältnismäßig klein, wiewohl die Abweichungen von exakten Werten oder Ergebnissen mit sehr großen Basen nach oben und nach unten möglich sind, da keinerlei Schranken für die Eigenwerte des Dirac-Operators bestehen. Im Zusammenhang damit steht auch die Instabilität gegenüber unausgeglichenen Basen, welche die Ergebnisse sehr leicht zum "Umkippen" bringen, wie beispielsweise beim H_2^+- oder H_2-Molekül.

Die quadrierte Dirac-Gleichung ist in dieser Hinsicht viel unkritischer, da Ω nach unten beschränkt ist. Dafür muß man jedoch neben der Berechnung von zusätzlichen Operatoren in Kauf nehmen, daß die Kompensation der Basisfehler, die beim Dirac-Operator für die guten Ergebnisse bei Atomen sorgt, nicht vorhanden ist. Dadurch entsteht der Eindruck, daß Ω eine gegebene Basis in Hinblick auf die relativistischen Effekte schlechter ausnützt.

Bei Molekülen erweist sich jedoch die quadrierte Dirac-Gleichung der originalen Dirac-Gleichung eindeutig als überlegen. Da man bei praktischen Rechnungen normalerweise recht weit von einer zwischen großen und kleinen Komponenten der Wellenfunktion ausgewogenen Basis entfernt ist, sind die Ergebnisse der originalen Dirac-Gleichung kaum brauchbar. Lediglich mit Hilfe eines besonderen Operators für die nichtrelativistische Referenz, der vergleichbar schlechte Ergebnisse liefert, gelingt es, zumindest akzeptable relativistische Korrektu-

ren zu erhalten.

Der Rechenaufwand bei der quadrierten Dirac-Gleichung ist erheblich, wie man aus den Angaben in Kapitel IV, Abschnitt 5 sehen kann. Deshalb konnten bei der Anwendung zwangsläufig nur kleine Systeme betrachtet werden, die zum Teil extrem geringe relativistische Effekte aufweisen. Solche Systeme sind aber ein empfindlicher Test für die Genauigkeit des angewandten Verfahrens und geben einen Eindruck von der Zuverlässigkeit der Ergebnisse. Die Untersuchung kleiner Systeme ist damit eine Voraussetzung für die Weiterentwicklung und eventuell auch Verfeinerung des Verfahrens.

Für weitere Anwendungen der quadrierten Dirac-Gleichung, insbesondere bei den Valenzelektronen größerer Systeme in Verbindung mit der "frozen core"- oder Pseudopotentialnäherung und der Berücksichtigung der Elektronenkorrelation, wäre es wünschenswert, die Handhabung der zusätzlichen Operatoren zu vereinfachen und zu beschleunigen.

Anhang A. Erwartungswerte für ein Dirac-Teilchen im Coulombfeld

Die Eigenwerte des Dirac-Operators im Coulombfeld sind gegeben durch (2.22):

$$\xi = \frac{E+mc^2}{mc^2} = \left\{1+\frac{\eta}{(n-k+\sqrt{k^2-\eta})^2}\right\}^{-\frac{1}{2}} \quad ; \quad \eta = Z^2\alpha^2 \qquad (A.1)$$

Im nichtrelativistischen Grenzfall ($Z\alpha\to 0$, siehe Seite 30) ergibt eine Taylorentwicklung an der Stelle $\eta=0$:

$$\xi = 1+\eta\left(\frac{\partial\xi}{\partial\eta}\right)_{\eta=0}+\frac{\eta^2}{2}\left(\frac{\partial^2\xi}{\partial\eta^2}\right)_{\eta=0}+O(\eta^3)$$

$$= 1-\frac{\eta}{2n^2}-\frac{\eta^2}{2n^3k}+\frac{3\eta^2}{8n^4}+O(\eta^3)$$

$$= 1-\frac{Z^2\alpha^2}{2n^2}-\frac{Z^4\alpha^4}{2n^3k}+\frac{3}{8}\frac{Z^4\alpha^4}{n^4}+O(Z^6\alpha^6)\ .$$

In atomaren Einheiten (Anhang E) erhält man schließlich:

$$E = -\frac{Z^2}{2n^2}-\frac{Z^4}{2n^3kc^2}+\frac{3}{8}\frac{Z^4}{n^4c^2}+O\left(\frac{Z^6}{c^4}\right). \qquad (A.2)$$

Der erste Summand ist die nichtrelativistische Energie. Es folgen die relativistischen Korrekturen ab der Größenordnung $Z^4/c^2=Z^2(Z\alpha)^2$ /29/.

Man sieht in (A.2), daß die Eigenwerte des Dirac-Operators in die Eigenwerte des nichtrelativistischen Hamilton-Operators übergehen. Es ist daher gerechtfertigt, die Lösungen der Schrödinger-Gleichung als nichtrelativistische Referenz zur Bestimmung relativistischer Korrekturen zu verwenden.

Bildet man den Erwartungwert von Ω (4.6) für ein Teil-

chen im Coulombfeld mit einem $ls_{1/2}(m_j=+1/2)$-Eigenspinors des Dirac-Operators /29/:

$$\varphi_{ls_{1/2}} = \begin{pmatrix} N_1 \\ 0 \\ N_3 i\frac{z}{r} \\ N_4 i(\frac{x}{r}+i\frac{y}{r}) \end{pmatrix} r^{\gamma-1}e^{-Zr} = \begin{pmatrix} u_1 \\ u_2 \\ u_3 \\ u_4 \end{pmatrix}, \qquad (A.3)$$

mit

$$N_1 = N\sqrt{1+\gamma} \quad , \quad N_{3,4} = N\sqrt{1-\gamma} \quad \text{und} \quad N = \frac{(2Z)^{\gamma+1/2}}{\sqrt{8\pi\Gamma(2\gamma+1)}} \, ,$$

dann sind folgende Ausdrücke zu berechnen:

$$= \left\langle \frac{p^2}{2m} \right\rangle + \langle \beta V \rangle + \left\langle \frac{[\vec{\alpha}\vec{p}, V]_+}{2mc} \right\rangle + \left\langle \frac{V^2}{2mc^2} \right\rangle$$

$$= \quad A \quad + \quad B \quad + \quad C \quad + \quad D \qquad (A.4)$$

Es ist

$$A = \langle u_1|\frac{p^2}{2m}|u_1\rangle + \langle u_2|\frac{p^2}{2m}|u_2\rangle + \langle u_3|\frac{p^2}{2m}|u_3\rangle + \langle u_4|\frac{p^2}{2m}|u_4\rangle$$

$$= \quad a_1 \quad + \quad 0 \quad + \quad a_3 \quad + \quad a_4 \, .$$

Für a_1 erhält man (mit a.u.):

$$a_1 = -\frac{1}{2}\langle u_1|\frac{\partial^2}{\partial x^2}+\frac{\partial^2}{\partial y^2}+\frac{\partial^2}{\partial z^2}|u_1\rangle = N_1^2 \int_0^\infty\int_0^\pi\int_0^{2\pi} r^2 \sin\vartheta e^{-2Zr} r^{\gamma-1} \cdot$$

$$\cdot \left[\gamma(\gamma-1)r^{\gamma-3} - 2Z\gamma r^{\gamma-2} + Z^2 r^{\gamma-1}\right] dr d\vartheta d\varphi \, .$$

Die Integration über ϑ und φ ergibt 4π und man erhält:

$$a_1 = 4\pi N_1^2 \left[\gamma(\gamma-1)\int r^{2\gamma-2}e^{-2Zr}dr - 2Z\gamma\int r^{2\gamma-1}e^{-2Zr}dr\right.$$

$$\left. + Z^2\int r^{2\gamma}e^{-2Zr}dr\right] .$$

Damit das erste Integral über dr existiert, muß $\gamma > 1/2$ sein. Da in a.u.

$$\gamma_{1s_{1/2}} = \sqrt{1-\frac{Z^2}{c^2}}$$

und $c \approx 137.04$, bedeutet das, daß $Z < 118$ sein muß. Mit dieser Einschränkung lassen sich die Integrale auf die Γ-Funktion zurückführen:

$$a_1 = 4\pi N_1^2 \left[\gamma(\gamma-1) \frac{\Gamma(2\gamma-1)}{(2Z)^{2\gamma-1}} - 2Z\gamma \frac{\Gamma(2\gamma)}{(2Z)^{2\gamma}} + Z^2 \frac{\Gamma(2\gamma+1)}{(2Z)^{2\gamma+1}} \right]$$

$$= 4\pi N_1^2 \frac{\Gamma(2\gamma-1)}{(2Z)^{2\gamma-1}} \left[\gamma(\gamma-1) - \gamma(2\gamma-1) + \frac{\gamma}{2}(2\gamma-1) \right]$$

$$= \frac{Z^4}{4} \frac{(\gamma+1)}{(2\gamma-1)} \; .$$

Ähnliche Rechnungen mit derselben Einschränkung für Z ergeben:

$$a_3 = \frac{Z^2}{12} \frac{(1-\gamma)}{(2\gamma-1)} \frac{(\gamma+4)}{\gamma}$$

$$a_4 = 2a_3 \; .$$

Damit erhält man

$$\left\langle \varphi_{1s_{1/2}} \left| \frac{p^2}{2m} \right| \varphi_{1s_{1/2}} \right\rangle = \frac{Z^2}{2} \frac{(2-\gamma)}{\gamma(2\gamma-1)} \; . \qquad \text{(A.5)}$$

Nichtrelativistisch ergibt sich mit einer wasserstoffartigen 1s-Funktion:

$$\varphi_{1s} = \sqrt{\frac{Z^3}{\pi}} e^{-Zr}$$

$$\left\langle \varphi_{1s} \left| \frac{p^2}{2m} \right| \varphi_{1s} \right\rangle = \frac{Z^2}{2} \; . \qquad \text{(A.6)}$$

Man sieht leicht durch den Vergleich mit dem relativistischen Ausdruck (A.5), daß dieser für den nichtrelativistischen Grenzfall ($\gamma \to 1$, siehe Seite 30) in den

nichtrelativistischen Ausdruck übergeht. Dabei verschwinden die Beiträge der kleinen Komponenten (a_3,a_4), während a_1 direkt in (A.6) umgewandelt wird. Es gilt außerdem, daß

$$\left\langle \frac{p^2}{2m} \right\rangle_{rel} > \left\langle \frac{p^2}{2m} \right\rangle_{nr} , \qquad (A.7)$$

da immer $1/2<\gamma<1$.

Macht man für (A.5) eine Taylorentwicklung an der Stelle $\eta=Z^2\alpha^2=0$, wobei man von

$$T = \frac{Z^2}{2}\frac{2-\sqrt{1-\eta}}{\sqrt{1-\eta}(2\sqrt{1-\eta}-1)} = \frac{Z^2}{2}T'$$

ausgeht, dann erhält man

$$T = \frac{Z^2}{2}\left[1+\eta\left(\frac{\partial T'}{\partial \eta}\right)_{\eta=0}+\frac{\eta^2}{2}\left(\frac{\partial^2 T'}{\partial \eta^2}\right)_{\eta=0}+O(\eta^3)\right]$$

$$= \frac{Z^2}{2}\left[1+\quad 2\eta \quad + \quad 3\eta^2 \quad +O(\eta^3)\right] ,$$

so daß

$$T = \frac{Z^2}{2}+Z^4\alpha^2+\frac{3}{2}Z^6\alpha^4+Z^2O(Z^6\alpha^6) .$$

Der erste Summand ist die nichtrelativistische kinetische Energie. Der zweite Summand entspricht der Geschwindigkeits-Massen-Korrektur /30/.

Der Erwartungswert von βV setzt sich zusammen aus

$$\langle \varphi_{1s_{1/2}} | \beta V | \varphi_{1s_{1/2}} \rangle = B = \langle u_1|V|u_1\rangle+\langle u_2|V|u_2\rangle$$
$$-\langle u_3|V|u_3\rangle-\langle u_4|V|u_4\rangle$$
$$= b_1 + 0 + b_3 + b_4 .$$

Mit $V=-Z/r$ ist

$$b_1 = -ZN_1^2 \int_0^\infty \int_0^\pi \int_0^{2\pi} r^2 \sin\vartheta e^{-2Zr} \frac{r^{2\gamma-2}}{r} dr d\vartheta d$$

$$= -ZN_1^2 4\pi \int r^{2\gamma-1} e^{-2Zr} dr \ .$$

Hier muß $\gamma>0$ sein, was gleichbedeutend ist mit $Z\leq 137$. Man erhält schließlich:

$$b_1 = -\frac{Z^2}{2}\frac{(1+\gamma)}{\gamma} \ .$$

Bei den kleinen Komponenten hat man:

$$b_3 = \frac{Z^2}{6}\frac{(1-\gamma)}{\gamma} \quad , \quad b_4 = 2b_3 \ .$$

Der gesamte Erwartungswert lautet:

$$\langle \varphi_{1s_{1/2}} | \beta V | \varphi_{1s_{1/2}} \rangle = -Z^2 \ , \qquad (A.8)$$

was genau der nichtrelativistische Erwartungswert von V ist. Auch hier geht der Beitrag der großen Komponente (b_1) in den nichtrelativistischen Erwartungswert über, während die Beiträge der kleinen Komponenten verschwinden, wenn $\gamma\rightarrow 1$ geht. Es sei der Deutlichkeit halber darauf hingewiesen, daß

$$\langle \beta V \rangle_{nr} = \langle V \rangle_{nr} = -Z^2 \ ,$$

da die nichtrelativistische Wellenfunktion nur große Komponenten haben kann, und dadurch nur die obere Hälfte von β (vergl. 2.2) beteiligt ist. $\langle \beta V \rangle$ ist also immer gleich der nichtrelativistischen potentiellen Energie. Zusammen mit (A.7) folgt daraus:

$$\langle T+\beta V \rangle_{rel} > \langle T+V \rangle_{nr} = E_{nr} \ , \qquad (A.9)$$

das heißt $\langle T+\beta V \rangle_{rel}$ liegt immer über der nichtrelativistischen Energie (siehe Seite 56).

Der Erwartungswert von $[\vec{\alpha}\vec{p},V]_+$ hat folgende Beiträge (vergl. 4.20a):

$$\langle \varphi_{1s_{1/2}} | [\vec{\alpha}\vec{p},V]_+ | \varphi_{1s_{1/2}} \rangle = C$$

$$= \left\langle \begin{matrix} u_1 \\ u_2 \\ u_3 \\ u_4 \end{matrix} \middle| \begin{matrix} [p_z,V]_+ u_3 + [p_x,V]_+ u_4 - i[p_y,V]_+ u_4 \\ [p_x,V]_+ u_3 + i[p_y,V]_+ u_3 - [p_z,V]_+ u_4 \\ [p_z,V]_+ u_1 + [p_x,V]_+ u_2 - i[p_y,V]_+ u2 \\ [p_x,V]_+ u_1 + i[p_y,V]_+ u_1 - [p_z,V]_+ u_2 \end{matrix} \right\rangle .$$

Da $u_2=0$ (A.3), bleibt:

$$C = 2\left\{\langle u_1 | [p_z,V]_+ | u_3\rangle + \langle u_1 | [p_x,V]_+ | u_4\rangle - i\langle u_1 | [p_y,V]_+ | u_4\rangle\right\}$$

Aus Symmetriegründen sind alle drei Beiträge gleich. Es ist

$$\langle u_1 | [p_z,V]_+ | u_3\rangle = \langle u_1 | \tfrac{1}{i}\left(\frac{\partial V}{\partial z} + 2V\frac{\partial}{\partial z}\right) | u_3\rangle$$

$$= ZN_1N_3 \int_0^{\infty}\int_0^{\pi}\int_0^{2\pi} r^2 \sin\vartheta e^{-2Zr} r^{\gamma-1}\left\{r^{\gamma-3}\left[(5-2\gamma)\cos^2\vartheta - 2\right] + 2Z\cos^2\vartheta r^{\gamma-2}\right\} dr d\vartheta d\varphi .$$

Da $\int_0^{\pi} \cos^2\vartheta \sin\vartheta d\vartheta = \frac{2}{3}$ und $\int_0^{\pi} \sin\vartheta d\vartheta = 2$, bleibt für die Integration über dr:

$$\langle u_1 | [p_z,V]_+ | u_3\rangle = ZN_1N_3\frac{4\pi}{3}\left[-(2\gamma+1)\int r^{2\gamma-2} e^{-2Zr} dr + 2Z\int r^{2\gamma-1} e^{-2Zr} dr\right] .$$

Im ersten Integral muß wiederum $\gamma > 1/2$, bzw. $Z < 118$ sein. Mit dieser Einschränkung erhält man schließlich:

$$\langle u_1 | [p_z, V]_+ | u_3 \rangle = -\frac{2}{3} Z^3 \frac{\sqrt{1-\gamma^2}}{\gamma(2\gamma-1)} \ .$$

Der gesuchte Erwartungswert lautet damit (in a.u.):

$$\left\langle \varphi_{1s_{1/2}} \left| \frac{[\vec{\alpha}\vec{p}, V]_+}{2c} \right| \varphi_{1s_{1/2}} \right\rangle = -2\frac{Z^3}{c} \frac{\sqrt{1-\gamma^2}}{\gamma(2\gamma-1)}$$

$$= -2\frac{Z^4}{c^2} \frac{1}{\gamma(2\gamma-1)}, \qquad (A.10)$$

da $\sqrt{1-\gamma^2} = \sqrt{Z^2/c^2} = Z/c$. Man sieht, daß der Erwartungswert im nichtrelativistischen Grenzfall ($\gamma \to 1$, bzw. $c \to \infty$) verschwindet.

Der Erwartungswert von V^2 hat die Beiträge

$$\langle \varphi_{1s_{1/2}} | V^2 | \varphi_{1s_{1/2}} \rangle = \langle u_1 | V^2 | u_1 \rangle + \langle u_2 | V^2 | u_2 \rangle$$

$$+ \langle u_3 | V^2 | u_3 \rangle + \langle u_4 | V^2 | u_4 \rangle$$

$$= D = d_1 + 0 + d_3 + d_4 \ .$$

Es ist

$$d_1 = Z^2 N_1^2 \int_0^\infty \int_0^\pi \int_0^{2\pi} r^2 \sin\vartheta \frac{r^{2\gamma-2}}{r^2} e^{-2Zr} \, dr \, d\vartheta \, d\varphi$$

$$= 4\pi Z^2 N_1^2 \int r^{2\gamma-2} e^{-2Zr} \, dr \ .$$

Auch hier gilt die Einschränkung $\gamma > 1/2$, d.h. $Z < 118$. Man erhält:

$$d_1 = \frac{Z^4(1+\gamma)}{\gamma(2\gamma-1)} \ .$$

Bei den kleinen Komponenten ist

$$d_3 = \frac{1}{3} \cdot \frac{Z^4(1-\gamma)}{\gamma(2\gamma-1)} \quad , \quad d_4 = 2d_3 \ .$$

Daraus wird

$$\langle \varphi_{1s_{1/2}} | \frac{V^2}{2c^2} | \varphi_{1s_{1/2}} \rangle = \frac{Z^4}{c^2} \frac{1}{\gamma(2\gamma-1)} \cdot \qquad (A.11)$$

Auch dieser Ausdruck verschwindet für $c \to \infty$.

Sowohl (A.10) als auch (A.11) sind proportional zu Z^4. Man kann sie deshalb, und weil sie im nichtrelativistischen Grenzfall verschwinden, als rein relativistische Beiträge ansehen.

Bildet man die Summe aus (A.5), (A.8), (A.10) und (A.11), um den Erwartungswert von Ω (A.4) zu erhalten, dann ergibt sich:

$$\langle \Omega \rangle = \frac{Z^2}{2} \frac{(2-\gamma)}{\gamma(2\gamma-1)} - Z^2 - 2\frac{Z^4}{c^2} \frac{1}{\gamma(2\gamma-1)} + \frac{Z^4}{c^2} \frac{1}{\gamma(2\gamma-1)} \cdot$$

Mit $Z^2/c^2 = 1-\gamma^2$ wird daraus:

$$\langle \Omega \rangle = \frac{Z^2}{2} \frac{(2-\gamma)}{\gamma(2\gamma-1)} - Z^2 - Z^2 \frac{(1-\gamma^2)}{\gamma(2\gamma-1)}$$

$$= \frac{Z^2}{2} \frac{(\gamma-2\gamma^2)}{\gamma(2\gamma-1)} = -\frac{Z^2}{2} = \omega$$

Es ergibt sich also in Übereinstimmung mit (4.9) die nichtrelativistische Energie eines 1s-Elektrons.

Weiterhin ist aus (A.10) und (A.11) ersichtlich, daß

$$\langle \varphi_{1s_{1/2}} | \frac{[\alpha p, V]_+}{2mc} | \varphi_{1s_{1/2}} \rangle = -2 \langle \varphi_{1s_{1/2}} | \frac{V^2}{2mc^2} | \varphi_{1s_{1/2}} \rangle \qquad (A.12)$$

Der Erwartungswert von V mit einem $1s_{1/2}$-Spinor läßt sich sehr leicht aus den Beiträgen zu $\langle \beta V \rangle$ berechnen. Es gilt, da ß nur das Vorzeichen der Beiträge der kleinen Komponenten ändert:

$$\langle \varphi_{1s_{1/2}} | V | \varphi_{1s_{1/2}} \rangle = b_1 - (b_3 + b_4) = -\frac{Z^2}{2\gamma} [(1+\gamma) + (1-\gamma)]$$

$$\langle \varphi_{1s_{1/2}} | V | \varphi_{1s_{1/2}} \rangle = -\frac{Z^2}{\gamma} \qquad (A.13)$$

Nach dem relativistischen Virialsatz (siehe Anhang B) ist $\langle c\vec{\alpha}\vec{p}\rangle = -\langle V\rangle$, das heißt

$$\langle \varphi_{1s_{1/2}} | c\vec{\alpha}\vec{p} | \varphi_{1s_{1/2}} \rangle = \frac{Z^2}{\gamma} \qquad (A.14)$$

Vergleicht man diesen Erwartungswert mit (A.10), dem Erwartungswert von $[\vec{\alpha}\vec{p},V]_+/(2mc)$, dann ergibt sich im wesentlichen ein Faktor Z^2/c^2. Dies ist der Faktor, mit dem der Beitrag der kleinen Komponenten zum Erwartungswert von Ω gegenüber dem Beitrag zum Erwartungswert des Dirac-Operators gedämpft ist. Die Bedeutung der kleinen Komponenten ist damit auch bei Ω Z-abhängig. Im Gegensatz dazu ist die Kopplung zwischen kleinen und großen Komponenten, also der Operator $c\vec{\alpha}\vec{p}$, in Ω mit einem Faktor c^{-2} versehen.

Der Erwartungswert von r^2 mit einem $1s_{1/2}$-Spinor hat die Beiträge

$$\begin{aligned}\langle \varphi_{1s_{1/2}} | r^2 | \varphi_{1s_{1/2}} \rangle &= \langle u_1 | r^2 | u_1 \rangle + \langle u_2 | r^2 | u_2 \rangle \\ &\quad + \langle u_3 | r^2 | u_3 \rangle + \langle u_4 | r^2 | u_4 \rangle \\ &= r_1 + 0 + r_3 + r_4 \,.\end{aligned}$$

Der Beitrag von der großen Komponente u_1 ist gegeben durch

$$\begin{aligned} r_1 &= \frac{(2Z)^{2\gamma+1}(1+\gamma)}{8\pi\Gamma(2\gamma+1)} \int_0^\infty\int_0^\pi\int_0^{2\pi} r^2 \sin\vartheta\, r^{2\gamma-2} e^{-2Zr}\, dr\, d\vartheta\, d\varphi \\ &= \frac{(2Z)^{2\gamma+1}(1+\gamma)}{2\Gamma(2\gamma+1)} \int r^{2\gamma+2} e^{-2Zr}\, dr \\ &= \frac{1+\gamma}{8Z^2}(2\gamma+2)(2\gamma+1) \,. \end{aligned}$$

Ferner ist

$$r_3 = \frac{1}{6}\frac{(1-\gamma)}{8Z^2}(2\gamma+2)(2\gamma+1) = \frac{1}{2}r_4 \ .$$

Insgesamt ist also:

$$\langle \varphi_{1s_{1/2}} | r^2 | \varphi_{1s_{1/2}} \rangle = \frac{(\gamma+1)(2\gamma+1)(\gamma+3)}{8Z^2} \ . \qquad \text{(A.15)}$$

Nichtrelativistisch erhält man:

$$\langle \varphi_{1s} | r^2 | \varphi_{1s} \rangle = \frac{Z^3}{\pi}\int_0^{\infty}\int_0^{\pi}\int_0^{2\pi} r^2 \sin\vartheta\, r^2 e^{-2Zr}\, dr\, d\vartheta\, d\varphi = \frac{3}{Z^2}. \qquad \text{(A.16)}$$

Für die relativistische Kontraktion von $\langle r^2 \rangle$ gilt:

$$\Delta\langle r^2 \rangle_{rel} = \langle r^2 \rangle_{rel} - \langle r^2 \rangle_{nr} = \frac{1}{8Z^2}\left[2\gamma^3+9\gamma^2+10\gamma-21\right] \qquad \text{(A.17)}$$

Da für alle erlaubten Z $\gamma<1$, ist $\Delta\langle r^2 \rangle_{rel}$ immer negativ.

Anhang B. Virialsätze

Nichtrelativistisch ist die Energie gegeben durch

$$E = \langle T\rangle + \langle V\rangle \ . \tag{B.1}$$

Ein Scalingfaktor η /97/ in den Basisfunktionen äußert sich bei der Energie in der Form:

$$E(\eta) = \eta^2\langle T\rangle + \eta\langle V\rangle \ , \tag{B.2}$$

wenn V ein Coulombpotential ist. Den optimalen Scalingfaktor erhält man nach dem Variationsprinzip aus der Bedingung:

$$0 = \frac{\partial E(\eta)}{\partial \eta} = 2\eta\langle T\rangle + \langle V\rangle$$

oder

$$\eta = -\frac{\langle V\rangle}{2\langle T\rangle} . \tag{B.3}$$

Für die exakte Wellenfunktion ist die Energie stationär, und das optimale η ist Eins. Damit wird aus (B.3) der nichtrelativistische Virialsatz:

$$\langle V\rangle = -2\langle T\rangle \ , \tag{B.4a}$$

oder, wenn man dieses Ergebnis in (B.1) einsetzt:

$$E = -\langle T\rangle \tag{B.4b}$$

$$E = \tfrac{1}{2}\langle V\rangle \ . \tag{B.4c}$$

Da η in unterschiedlicher Weise in $\langle T\rangle$ und $\langle V\rangle$ eingeht (B.2), kann man durch einen entsprechenden Wert (B.3) die Balance zwischen $\langle T\rangle$ und $\langle V\rangle$ korrigieren und gemäß dem Variationsprinzip eine tiefere Energie E erhalten.

Relativistisch erhält man aus der Dirac-Gleichung für ein System mit einem Coulombpotential als Ausdruck für die Gesamtenergie:

$$W = \langle \beta mc^2\rangle + \langle c\vec{\alpha}\vec{p}\rangle + \langle V\rangle \ , \tag{B.5a}$$

bzw. (siehe 2.6, 2.9):

$$E = \langle \beta' mc^2 \rangle + \langle c\vec{\alpha}\vec{p} \rangle + \langle V \rangle \ . \qquad \text{(B.5b)}$$

Mit einem Scalingfaktor η ergibt sich:

$$E(\eta) = \langle \beta' mc^2 \rangle + \eta \langle c\vec{\alpha}\vec{p} \rangle + \eta \langle V \rangle \ . \qquad \text{(B.6)}$$

Variiert man η, so folgt daraus als Stationaritätsbedingung:

$$\langle c\vec{\alpha}\vec{p} \rangle = -\langle V \rangle \ , \qquad \text{(B.7a)}$$

sowie

$$E = \langle \beta' mc^2 \rangle \ , \qquad \text{(B.7b)}$$

bzw.

$$W = \langle \beta mc^2 \rangle \ . \qquad \text{(B.7c)}$$

(B.7) ist der relativistische Virialsatz. Er stellt jedoch keine Bedingung für η dar. Man kann hier nicht durch Scaling die Balance zwischen kinetischer und potentieller Energie korrigieren.

Bei der quadrierten Dirac-Gleichung sieht es etwas anders aus. Ein Scalingfaktor äußert sich bei Ω (4.3) in der Form:

$$\langle \Omega \rangle_\eta = \eta^2 \langle T \rangle + \eta \langle \beta V \rangle + \eta^2 \left\langle \frac{[\vec{\alpha}\vec{p}, V]_+}{2mc} \right\rangle + \eta^2 \left\langle \frac{V^2}{2mc^2} \right\rangle \ .$$

Die Variation von η ergibt hier:

$$0 = \frac{\partial \langle \Omega \rangle_\eta}{\partial \eta} = 2\eta \left\{ \langle T \rangle + \left\langle \frac{[\vec{\alpha}\vec{p}, V]_+}{2mc} \right\rangle + \left\langle \frac{V^2}{2mc^2} \right\rangle + \langle \beta V \rangle \right\} \qquad \text{(B.8)}$$

$$= 2\eta \{ \langle T \rangle + \quad A \quad + \quad B \quad + \langle \beta V \rangle \}$$

oder

$$\eta = -\frac{\langle \beta V \rangle}{2\,[\langle T \rangle + A + B]} \qquad \text{(B.9)}$$

(B.9) entspricht dem nichtrelativistischen Virialsatz. Es besteht bei Ω also die Möglichkeit, einen Scalingfaktor zu bestimmen. η ist in dieser Form als Quotient

q_4 in den Tabellen 31, 34, 35 und 37 angegeben.

Bei Molekülen muß man im Hinblick auf den Virialsatz in die potentielle Energie auch die Kernabstoßung einbeziehen. Für ein zweiatomiges Molekül mit R als Kernabstandskoordinate gilt nichtrelativistisch /97/:

$$2T+V+R\frac{dE}{dR} = 0 \ , \qquad \text{(B.10)}$$

wobei in V und E der Term 1/R entnalten ist. Die entsprechende relativistische Beziehung lautet:

$$c\vec{p}+V+R\frac{dE}{dR} = 0 \ . \qquad \text{(B.11a)}$$

Daraus folgt für die Energie:

$$E = \beta' mc^2 - R\frac{dE}{dR} \ . \qquad \text{(B.11b)}$$

Am Minimum der Potentialkurve, wo dE/dR=0 ist, gelten natürlich alle Beziehungen in der ursprünglichen Form (B.4, B.7), mit dem einzigen Unterschied, daß V und E die Kernabstoßung enthalten.

Anhang C. Berechnung der Basisintegrale

Die allgemeine Form der Basisfunktionen ist

$$\varphi_q = \sum_k A_{kq} \xi_k \ , \qquad (C.1)$$

das heißt φ_q wird als Linearkombination einer "Gruppe" von Gaußfunktionen dargestellt. Die A_{kq} sind sogenannte (normierte) Kontraktionskoeffizienten und die ξ_k normierte Gaußfunktionen:

$$\xi_k = \frac{(2\alpha_k)^{3/4}}{\pi^{3/4}} \exp\left[-\alpha_k (\vec{r}-\vec{r}_k)^2\right] . \qquad (C.2)$$

$\vec{r}_k$ ist der Ortsvektor des Ursprungs der jeweiligen Gaußfunktion. Es sei

$$N_k = \left(\frac{2\alpha_k}{\pi}\right)^{3/4} = N_k' \pi^{-3/4} \ . \qquad (C.3)$$

Basisfunktionen, die keine Kugelsymmetrie haben, werden durch einfache Gaußfunktionen dargestellt, die gegeneinander versetzt sind /98/. Bei ungeraden Funktionen erhalten gegenüberliegende Gaußfunktionen entgegengesetztes Vorzeichen.

Jede Gruppe φ_q ist ihrerseits normiert:

$$1 = \langle \varphi_q | \varphi_q \rangle = \sum_k \sum_l A_{kq} A_{kl} \langle \xi_k | \xi_l \rangle \ . \qquad (C.4)$$

Für die Kontraktionskoeffizienten gilt:

$$A_{kq} = B_q \cdot C_{kq} \ , \qquad (C.5)$$

wobei C_{kq} ein vorgegebener (nicht normierter) Kontraktionskoeffizient ist. Es gilt:

$$1 = B_q^2 \sum_{k,l} C_{kq} C_{lq} \langle \xi_k | \xi_l \rangle \ ,$$

so daß schließlich

$$A_{kq} = \frac{C_{kq}}{\left[\sum_k \sum_l C_{kq} C_{lq} \langle \xi_k | \xi_l \rangle\right]^{1/2}} \qquad (C.6)$$

Alle Integrale der Matrixdarstellungen der Operatoren werden entsprechend (C.1) auf Integrale über einfache Gaußfunktionen zurückgeführt. Für die Überlappungsintegrale gilt:

$$S_{kl} = \langle \xi_k | \xi_l \rangle$$

$$= N'_k N'_l \exp\left[-\frac{\alpha_k \cdot \alpha_l}{(\alpha_k+\alpha_l)}(\vec{r}_k-\vec{r}_l)^2\right] \frac{1}{(\alpha_k+\alpha_l)^{3/2}} \; . \qquad (C.7)$$

Die Integrale der Kern-Elektron-Wechselwirkung lauten (mit atomaren Einheiten) /92/:

$$\langle \xi_k | V | \xi_l \rangle = \langle \xi_k | - \sum_A \frac{Z_A}{|\vec{r}-\vec{r}_A|} | \xi_l \rangle$$

$$= S_{kl} \sqrt{\alpha} \sum_A Z_A \frac{\mathrm{erf}\left[\sqrt{(\vec{r}_A-\vec{F})^2}\right]}{\sqrt{(\vec{r}_A-\vec{F})^2}} \; , \qquad (C.8)$$

mit $$\vec{F} = \frac{1}{\alpha}(\alpha_k \vec{r}_k + \alpha_l \vec{r}_l) \qquad (C.9)$$

und $$\alpha = \alpha_k + \alpha_l \; . \qquad (C.10)$$

A zählt die Atomkerne, die jeweils die Ladung $Z_A e$ haben. $\vec{r}_A$ ist der Ortsvektor des Kerns A, $\vec{r}$ sind die Koordinaten des Elektrons, über die integriert wird. $\vec{F}$ ist der Ortsvektor der Gaußfunktion, die sich aus dem Produkt der Gaußfunktionen ξ_k und ξ_l ergibt (siehe C.11).

Die Matrixdarstellung des Operators $\vec{\alpha}\vec{p}$ besteht aus den Integralen

$$\langle \xi_k | \frac{\partial}{\partial u} | \xi_l \rangle \; , \quad u = \begin{cases} y & : \text{Realteil von } \vec{\alpha}\vec{p} \\ x,z & : \text{Imaginärteil von } \vec{\alpha}\vec{p} \end{cases} .$$

Bei einer Basis aus einfachen Gaußfunktionen sind die Integrale für x, y und z gleich. Die Herleitung der endgültigen Formel erfolgt am Beispiel von $\partial/\partial x$. Es ist

$$\langle \xi_k | \frac{\partial}{\partial x} | \xi_1 \rangle =$$

$$N_k N_1 \int_{-\infty}^{+\infty}\int\int \exp\left[-\alpha_k(\vec{r}-\vec{r}_k)^2\right] \frac{\partial}{\partial x} \exp\left[-\alpha_1(\vec{r}-\vec{r}_1)^2\right] dxdydz$$

$$= -2\alpha_1 N_k N_1 \iiint (x-x_1) \exp\left[-\alpha_k(\vec{r}-\vec{r}_k)^2 - \alpha_1(\vec{r}-\vec{r}_1)^2\right] dxdydz \ .$$

Da /99/:

$$\exp\left[-\alpha_k(\vec{r}-\vec{r}_k)^2 - \alpha_1(\vec{r}-\vec{r}_1)^2\right]$$

$$= \exp\left[-\frac{\alpha_k \cdot \alpha_1}{\alpha_k+\alpha_1}(\vec{r}_k-\vec{r}_1)^2\right] \exp\left[-(\alpha_k+\alpha_1)(\vec{r}-\vec{F})^2\right]$$

erhält man mit (C.10):

$$= e^{-\gamma_e - \alpha(\vec{r}-\vec{F})^2} \ . \qquad \text{(C.11)}$$

Also ist

$$\langle \xi_k | \frac{\partial}{\partial x} | \xi_1 \rangle = -2\alpha_1 N_k N_1 \iiint (x-x_1) e^{-\alpha(\vec{r}-\vec{F})^2} dxdydz \ .$$

Um die Integration durchführen zu können, wird folgende Substitution gemacht:

$$\begin{aligned} x - F_x &= u & dx &= du \\ y - F_y &= v \longrightarrow & dy &= dv \\ z - F_z &= w & dz &= dw \end{aligned} \qquad \text{(C.12)}$$

Da $x-x_1 = u+F_x-x_1$, ergibt sich:

$$\langle\xi_k|\frac{\partial}{\partial x}|\xi_1\rangle = -2\alpha_1 N_k N_1\left[\int ue^{-\alpha u^2}du+(F_x-x_1)\int e^{-\alpha u^2}du\right]\cdot$$

$$\cdot\int e^{-\alpha v^2}dv\cdot\int e^{-\alpha w^2}dw \ .$$

Das erste Integral über du verschwindet, da der Integrand ungerade ist. Alle anderen Integrale haben den Wert $\sqrt{\pi/\alpha}$:

$$\langle\xi_k|\frac{\partial}{\partial x}|\xi_1\rangle = -2\alpha_1 N_k N_1\left(\frac{\pi}{\alpha}\right)^{3/2}(F_x-x_1) \ .$$

Wegen (C.7) und (C.9) ist das gleich

$$\langle\xi_k|\frac{\partial}{\partial x}|\xi_1\rangle = -2S_{k1}\frac{\alpha_k\cdot\alpha_1}{\alpha_k+\alpha_1}(x_k-x_1) \qquad (C.13)$$

Die Matrixdarstellung des Operators $[\vec{\alpha}\vec{p},V]_+$ wird ähnlich wie die von $\vec{\alpha}\vec{p}$, auf Integrale der folgenden Form (als Beispiel der $\partial/\partial x$-Beitrag) zurückgeführt:

$$\langle\xi_k|\left[\frac{\partial}{\partial x},V\right]_+|\xi_1\rangle = \langle\xi_k|\frac{\partial}{\partial x}V+V\frac{\partial}{\partial x}|\xi_1\rangle \ .$$

Mit der "turn-over-rule" erhält man:

$$\langle\xi_k|\left[\frac{\partial}{\partial x},V\right]_+|\xi_1\rangle = -\langle\frac{\partial}{\partial x}\xi_k|V\xi_1\rangle+\langle\xi_k|V|\frac{\partial}{\partial x}\xi_1\rangle$$

$$I_a \quad + \quad I_b \ .$$

Für I_a gilt:

$$I_a = -N_k N_1\iiint_{-\infty}^{+\infty}(-2\alpha_k)(x-x_k)\exp\left[-\alpha_k(\vec{r}-\vec{r}_k)^2\right]$$

$$\cdot\sum_A\frac{-Z_A}{|\vec{r}-\vec{r}_A|}\exp\left[-\alpha_1(\vec{r}-\vec{r}_1)^2\right]dxdydz \ .$$

Daraus wird mit (C.9) und (C.11):

$$I_a = -2\alpha_k N_k N_1 e^{-\gamma}\sum_A Z_A\iiint\frac{(x-x_k)}{|\vec{r}-\vec{r}_A|}e^{-\alpha(\vec{r}-\vec{r})^2}dxdydz \ .$$

Der Kern-Elektron-Abstand $|\vec{r}-\vec{r}_A|$ wird durch die Laplace-Transformation

$$\frac{1}{|\vec{r}-\vec{r}_A|} = \frac{1}{\sqrt{\pi}}\int_0^\infty \frac{1}{\sqrt{t}} e^{-t(\vec{r}-\vec{r}_A)^2} dt \qquad (C.14)$$

ersetzt:

$$I_a = -\frac{2\alpha_k}{\sqrt{\pi}} N_k N_l e^{-\gamma} \sum_A Z_A \int_0^\infty \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{(x-x_k)}{\sqrt{t}} e^{-t(\vec{r}-\vec{r}_A)^2} \cdot$$

$$\cdot e^{-\alpha(\vec{r}-\vec{F})^2} dx dy dz dt \ .$$

Die beiden Gaußfunktionen im Integranden können analog zu (C.11) zusammengefaßt werden

$$I_a = -\frac{2\alpha_k}{\sqrt{\pi}} N_k N_l e^{-\gamma} \sum_A Z_A \int \frac{\exp\left[-\frac{\alpha \cdot t}{\alpha+t}(\vec{r}_A-\vec{F})^2\right]}{\sqrt{t}}$$

$$\iiint (x-x_k) e^{-(\alpha+t)(\vec{r}-\vec{D})^2} dx dy dz \ ,$$

mit $$\vec{D} = \frac{1}{\alpha+t}(\alpha\vec{F}+t\vec{r}_A) \ . \qquad (C.15)$$

Es sei $\beta=(\vec{r}_A-\vec{F})^2$ und $(u,v,w)=(x-D_x, y-D_y, z-D_z)$. Dann ist

$$I_a = -\frac{2\alpha_k}{\sqrt{\pi}} N_k N_l e^{-\gamma} \sum_A Z_A \int \frac{\exp\left[-\frac{\alpha\beta t}{\alpha+t}\right]}{\sqrt{t}} \left[\int u e^{-(\alpha+t)u^2} du \right.$$

$$\left. + (D_x - x_k) \int e^{-(\alpha+t)u^2} du \right] \int e^{-(\alpha+t)v^2} dv \int e^{-(\alpha+t)w^2} dw \, dt$$

$$= -\frac{2\alpha_k}{\sqrt{\pi}} N_k N_l e^{-\gamma} \sum_A Z_A \int_0^\infty \frac{\exp\left[-\frac{\alpha\beta t}{\alpha+t}\right]}{\sqrt{t}} (D_x - x_k) \left(\frac{\pi}{\alpha+t}\right)^{3/2} dt \ .$$

Nach Potenzen von t geordnet, wird daraus mit (C.3):

$$I_a = -\frac{2\alpha_k}{\sqrt{\pi}} N_k' N_l' e^{-\gamma} \sum_A Z_A \left[x_A \int \frac{\sqrt{t}\exp\left[-\frac{\alpha\beta t}{\alpha+t}\right]}{(\alpha+t)^{5/2}} dt \right.$$

$$\left. + F_x \int \frac{\exp\left[-\frac{\alpha\beta t}{\alpha+t}\right]}{\sqrt{t}(\alpha+t)^{5/2}} dt - x_k \int \frac{\exp\left[-\frac{\alpha\beta t}{\alpha+t}\right]}{\sqrt{t}(\alpha+t)^{3/2}} dt \right]$$

Um die Integration über dt durchzuführen, wird folgende Substitution vorgenommen:

$$\lambda^2 = \frac{\alpha\beta t}{\alpha+t} \quad \text{so daß} \quad 2\lambda d\lambda \frac{(\alpha+t)^2}{\alpha^2\beta} = dt \; . \qquad (C.16)$$

Die untere Integrationsgrenze bleibt erhalten:

$$t = 0 \longrightarrow \lambda^2 = 0 = \lambda \; .$$

Für die obere Integrationsgrenze erhält man mit der Regel von de l'Hospital:

$$\lambda^2(t \to \infty) = \alpha\beta \longrightarrow \lambda(t \to \infty) = \sqrt{\alpha\beta} \; .$$

Aus den Integralen über t wird damit:

$$I_a = -\frac{4}{\sqrt{\pi}} N_k' N_l' e^{-\gamma} \sum_A Z_A \left[(x_A - F_x) \frac{1}{(\alpha\beta)^{3/2}} \int_0^{\sqrt{\alpha\beta}} \lambda^2 e^{-\lambda^2} d\lambda \right.$$

$$\left. + (F_x - x_k) \frac{1}{\sqrt{\alpha\beta}} \int_0^{\sqrt{\alpha\beta}} e^{-\lambda^2} d\lambda \right] .$$

Die Integrale über dλ lassen sich durch hypergeometrische Funktionen ausdrücken /99/:

$$\frac{1}{\sqrt{\alpha\beta}} \int_0^{\sqrt{\alpha\beta}} e^{-\lambda^2} d\lambda = F_0(\alpha\beta) = \frac{1}{2}\sqrt{\frac{\pi}{\alpha\beta}} \operatorname{erf}(\sqrt{\alpha\beta})$$

$$\frac{1}{(\alpha\beta)^{3/2}} \int_0^{\sqrt{\alpha\beta}} \lambda^2 e^{-\lambda^2} d\lambda = F_1(\alpha\beta)$$

Die Werte der Funktionen F_o und F_1 lassen sich für ein gegebenes Argument $(\alpha\beta)$ leicht mit dem Computer berechnen. Man erhält schließlich:

$$I_a = -\frac{4\alpha_k}{\sqrt{\pi}} N_k' N_l' e^{-\gamma} \sum_A Z_A \left[(F_x - x_k) F_o(\alpha\beta) + (x_A - F_x) F_1(\alpha\beta) \right] .$$

Eine ähnliche Rechnung liefert:

$$I_b = \frac{4\alpha_l}{\sqrt{\pi}} N_k' N_l' e^{-\gamma} \sum_A Z_A \left[(F_x - x_l) F_o(\alpha\beta) + (x_A - F_x) F_1(\alpha\beta) \right] .$$

Damit lautet das gesamte Matrixelement:

$$\langle \xi_k | \left[\frac{\partial}{\partial x}, V \right]_- | \xi_l \rangle = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \sqrt{\alpha_k + \alpha_l} S_{kl} \sum_A Z_A \left[2 \frac{\alpha_k \alpha_l}{\alpha_k + \alpha_l} (x_k - x_l) F_o(\alpha\beta) + (\alpha_k - \alpha_l)(F_x - x_A) F_1(\alpha\beta) \right] . \quad (C.17)$$

Quadriert man den Operator der Kern-Elektron-Wechselwirkung, dann ergibt sich:

$$V^2 = \left(\sum_A \frac{-Z_A}{|\vec{r} - \vec{r}_A|} \right)^2 = \underbrace{\sum_A \frac{Z_A^2}{(\vec{r} - \vec{r}_A)^2}}_{V_A} + \underbrace{\sum_{\substack{A,B \\ A \neq B}} \frac{Z_A Z_B}{|\vec{r} - \vec{r}_A| \, |\vec{r} - \vec{r}_B|}}_{V_B} \quad (C.18)$$

V_A führt bei einer Basis aus einfachen Gaußfunktionen auf Integrale mit maximal drei Zentren. V_B ist nur bei Molekülen möglich und kann dort 4-Zentrenintegrale ergeben. Beide Typen von Integralen lassen sich nicht geschlossen lösen. Man kann sie jedoch auf numerische Integrationen zurückführen. Dazu werden Integrale der Form

$$I = \int_a^b f(q) \, dq$$

durch die Quadratur

$$I \approx \sum_{i=1}^{n} f(u_i) w(u_i)$$

angenähert. n ist die Zahl der Stützstellen u_i mit

$$a < u_i < b \ , \ \forall i = 1,...n \ .$$

$w(u_i)$ ist der Gewichtsfaktor des Funktionswertes $f(u_i)$.

Die Berechnung der Integrale von V_A und V_B im Rahmen des Programms zu dieser Arbeit (siehe Kap. IV, Abschn. 5) geschieht mit einem Unterprogramm zur Gauß-Legendre-Integration /100/. In diesem Unterprogramm wird das jeweilige Integrationsintervall in das Intervall [1,-1] transformiert. Ferner besteht die Möglichkeit mit einem Punkt, der beliebig innerhalb des ursprünglichen Intervalls gewählt werden kann, die Verteilung der Stützstellen zu verzerren. Auf diese Weise kann für jeden Integranden die günstigste Anordnung der Stützstellen erzielt werden.

Im "einkernigen" Fall lauten die Integrale von V^2 (siehe C.9 und C.11):

$$I_a = \langle \xi_k | \sum_A \frac{Z_A^2}{(\vec{r}-\vec{r}_A)^2} | \xi_1 \rangle$$

$$= N_k N_1 \sum_A Z_A^2 \iiint_{-\infty}^{+\infty} e^{-\alpha_k (\vec{r}-\vec{r}_k)^2} \frac{1}{(\vec{r}-\vec{r}_A)^2} e^{-\alpha_1 (\vec{r}-\vec{r}_1)^2} \, dxdydz$$

$$= N_k N_1 e^{-\gamma} \sum_A Z_A^2 \iiint \frac{1}{(\vec{r}-\vec{r}_A)^2} e^{-\alpha(\vec{r}-\vec{P})^2} \, dxdydz \ .$$

Die Laplace-Transformation

$$\frac{1}{(\vec{r}-\vec{r}_A)^2} = \int_0^\infty e^{-t(\vec{r}-\vec{r}_A)^2}\,dt \qquad (C.19)$$

führt auf:

$$I_a = N_k N_l e^{-\gamma} \sum_A Z_A^2 \int_0^\infty\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-t(\vec{r}-\vec{r}_A)^2} e^{-\alpha(\vec{r}-\vec{F})^2}\,dxdydz$$

oder (vergl. C.15):

$$I_a = N_k N_l e^{-\gamma} \sum_A Z_A^2 \int \exp\left[-\frac{\alpha\cdot t}{\alpha+t}(\vec{r}_A-\vec{F})^2\right]$$

$$\cdot\iiint e^{-(\alpha+t)(\vec{r}-\vec{D})^2}\,dxdydzdt\ .$$

Nach dem Ausführen der Ortsintegration erhält man mit (C.3) und $\beta=(\vec{r}_A-\vec{F})^2$:

$$I_a = N_k' N_l' e^{-\gamma} \sum_A Z_A^2 \int \frac{\exp\left[-\frac{\alpha\beta t}{\alpha+t}\right]}{(\alpha+t)^{3/2}}\,dt\ .$$

Mit Hilfe der Transformation (C.16) wird daraus:

$$I_a = N_k' N_l' e^{-\gamma} \sum_A Z_A^2 \frac{2}{\sqrt{\alpha^2\beta}} \int_0^{\sqrt{\alpha\beta}} \frac{\lambda}{\sqrt{\alpha\beta-\lambda^2}} e^{-\lambda^2}\,d\lambda\ .$$

Durch partielle Integration kann man den Pol des Integranden an der oberen Grenze des Intervalls beseitigen:

$$I_a = N_k' N_l' \frac{e^{-\gamma}}{\sqrt{\alpha}} \sum_A Z_A^2 \frac{2}{\sqrt{\alpha\beta}} \left[\sqrt{\alpha\beta} - 2\int \lambda\sqrt{\alpha\beta-\lambda^2}\,e^{-\lambda^2}\,d\lambda\right],$$

so daß

$$\langle \xi_k | \sum_A \frac{Z_A^2}{(r-r_A)^2} | \xi_1 \rangle = 2S_{k1}\alpha \sum_A Z_A^2 \left[1 - \frac{2}{\sqrt{\alpha\beta}} \int \lambda \sqrt{\alpha\beta - \lambda^2}\, e^{-\lambda^2} d\lambda \right] . \qquad (C.20)$$

Der Integrand in (C.20) verschwindet an beiden Intervallgrenzen. Seine Ableitung lautet:

$$f'(\lambda) = \left[\sqrt{\alpha\beta - \lambda^2}(1-2\lambda^2) - \frac{\lambda^2}{\sqrt{\alpha\beta - \lambda^2}} \right] e^{-\lambda^2} . \qquad (C.21)$$

Man sieht, daß der Integrand bei $\lambda=0$ die Steigung $\sqrt{\alpha\beta}$ hat, während er bei $\lambda=\sqrt{\alpha\beta}$ mit unendlich negativer Steigung auf Null zurückläuft. Dazwischen liegt ein Maximum bei

$$\lambda_{max} = \sqrt{\frac{\alpha\beta+1}{2} - \frac{1}{2}\sqrt{\alpha^2\beta^2+1}} .$$

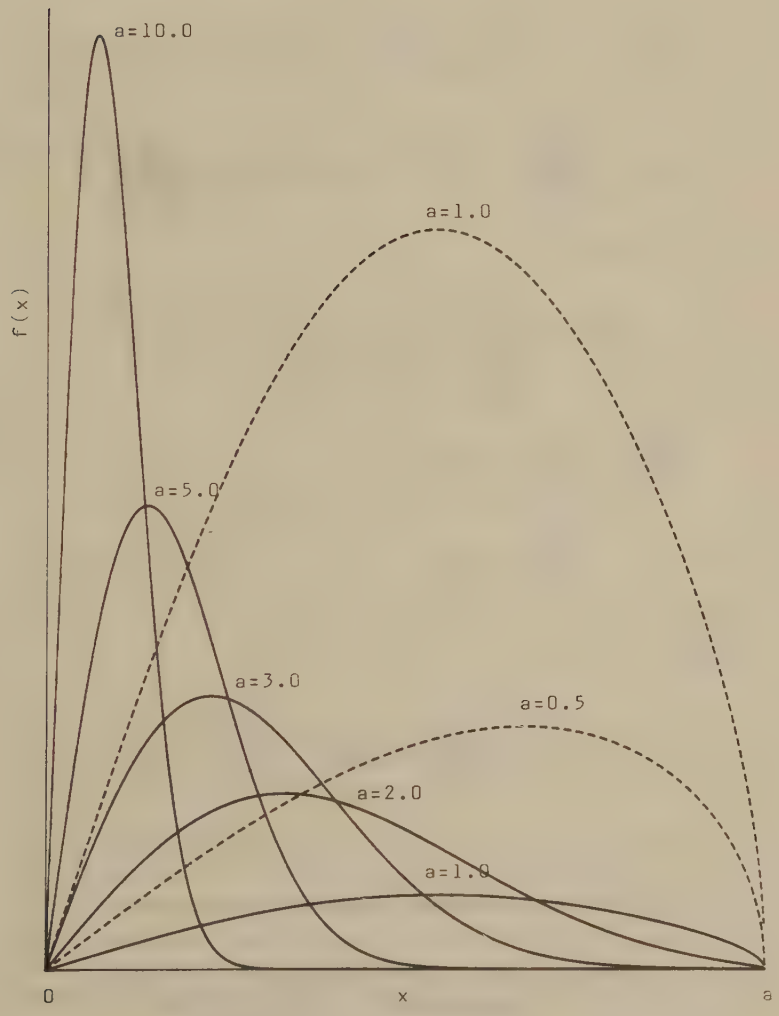
Abbildung 4 zeigt einige Beispiele für den Verlauf des Integranden bei verschiedenen Werten von $\sqrt{\alpha\beta}$. Es zeigt sich, daß mit steigendem $\sqrt{\alpha\beta}$ das Maximum immer näher an die untere Intervallgrenze rückt, und zu einem immer ausgeprägteren "peak" wird. Die numerische Integration wird deshalb für $\sqrt{\alpha\beta}>3$ in zwei Teilintervallen durchgeführt. Für den Bereich $0\leq\lambda\leq3$ haben sich 20 Stützstellen als ausreichend erwiesen, wobei der "Schwerpunkt" in das Maximum des "peaks" zu liegen kommt. Das Restintervall erhält 16 Stützstellen, mit dem "Schwerpunkt" in der Mitte des Intervalls. Bei Integralen mit $\sqrt{\alpha\beta}\leq3$ wird das ganze Integrationsintervall als "peak"-Intervall behandelt.

Die Integrale für den "mehrkernigen" Fall lauten:

$$I_b = \langle \xi_k | \sum_{\substack{A,B \\ A\neq B}} \frac{Z_A Z_B}{|\vec{r}-\vec{r}_A|\,|\vec{r}-\vec{r}_B|} | \xi_1 \rangle$$

$$= N_k N_1 \sum_{\substack{A,B \\ A\neq B}} Z_A Z_B \iiint_{-\infty}^{+\infty} e^{-\alpha_k(\vec{r}-\vec{r}_k)^2} \frac{1}{|\vec{r}-\vec{r}_A|\,|\vec{r}-\vec{r}_B|} e^{-\alpha_1(\vec{r}-\vec{r}_1)^2} dxdydz .$$

Abbildung 4 Verlauf der Funktion $f(x) = x\sqrt{a^2-x^2}e^{-x^2}$ im Intervall (0,a).



---: zehnfach gestreckter Maßstab.

Mit (C.9) und (C.11) wird daraus:

$$I_b = N_k N_l e^{-\gamma} \sum_{\substack{A,B \\ A \neq B}} Z_A Z_B \iiint \frac{1}{|\vec{r}-\vec{r}_A| \, |\vec{r}-\vec{r}_B|} e^{-\alpha(\vec{r}-\vec{r}')^2} dxdydz \; .$$

Es werden folgende Laplace-Transformationen durchgeführt:

$$\frac{1}{|\vec{r}-\vec{r}_A|} = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_0^\infty \frac{1}{\sqrt{s}} e^{-s(\vec{r}-\vec{r}_A)^2} ds \; ; \quad \frac{1}{|\vec{r}-\vec{r}_B|} = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_0^\infty \frac{1}{\sqrt{t}} e^{-t(\vec{r}-\vec{r}_B)^2} dt \; .$$

Man erhält:

$$I_b = \frac{N_k N_l}{\pi} e^{-\gamma} \sum_{\substack{A,B \\ A \neq B}} Z_A Z_B \iint_0^\infty \frac{1}{\sqrt{st}} \exp\left[-\frac{s \cdot t}{s+t} (\vec{r}_A - \vec{r}_B)^2 \right]$$

$$\cdot \iiint_{-\infty}^{+\infty} \exp\left[-\frac{\alpha(s+t)}{\alpha+s+t} (\vec{E}-\vec{r}')^2 \right] \exp\left[-(\alpha+s+t)(\vec{r}-\vec{G})^2 \right] dxdydz \cdot dsdt$$

mit $\vec{E} = \frac{1}{s+t}(s\vec{r}_A + t\vec{r}_B)$ und $\vec{G} = \frac{1}{\alpha+s+t}\left[(s+t)\vec{E} + \alpha\vec{r}' \right]$.

Die Integrationen über x, y und z lassen sich wie üblich ausführen:

$$I_b = \frac{N_k' N_l'}{\pi} e^{-\gamma} \sum_{\substack{A,B \\ A \neq B}} Z_A Z_B \iint \frac{1}{\sqrt{st}} \frac{\exp\left[-\frac{s \cdot t}{s+t} (\vec{r}_A - \vec{r}_B)^2 \right]}{(\alpha+s+t)^{3/2}}$$

$$\cdot \exp\left[-\frac{\alpha(s+t)}{\alpha+s+t} (\vec{E}-\vec{r}')^2 \right] dsdt \; .$$

Faßt man die Exponenten zusammen, erhält man:

$$I_b = \frac{N_k' N_l'}{\pi} e^{-\gamma} \sum_{\substack{A,B \\ A \neq B}} Z_A Z_B \iint \frac{\exp\left[-\frac{1}{\alpha+s+t} (\alpha sa + \alpha tb + stc) \right]}{\sqrt{st}(\alpha+s+t)^{3/2}} dsdt \; ,$$

mit $a=(\vec{r}_A-\vec{r})^2$, $b=(\vec{r}_B-\vec{r})^2$ und $c=(\vec{r}_A-\vec{r}_B)^2$. Der Pol des Integranden bei s,t=0 läßt sich beseitigen durch die Substitutionen

$$u = \sqrt{s} \ , \quad ds = 2\sqrt{s}du \ ,$$

$$v = \sqrt{t} \ , \quad dt = 2\sqrt{t}dv \ .$$

Die Integrationsgrenzen bleiben erhalten. Es ergibt sich:

$$\langle \xi_k | \sum_{\substack{A,B \\ A\neq B}} \frac{Z_A Z_B}{|\vec{r}-\vec{r}_A||\vec{r}-\vec{r}_B|} | \xi_l \rangle = \frac{4\alpha^{3/2}}{\pi} S_{kl} \sum_{\substack{A,B \\ A\neq B}} Z_A Z_B$$

$$\cdot \iint \frac{\exp\left[-\frac{1}{\alpha+u^2+v^2}(\alpha u^2 a+\alpha v^2 b+u^2 v^2 c)\right]}{(\alpha+u^2+v^2)^{3/2}} dudv \qquad (C.22)$$

Die Berechnung von (C.22) geschieht mit zweidimensionaler numerischer Integration:

$$\langle \xi_k | \sum_{\substack{A,B \\ A\neq B}} \frac{Z_A Z_B}{|\vec{r}-\vec{r}_A||\vec{r}-\vec{r}_B|} | \xi_l \rangle = \frac{4\alpha^{3/2}}{\pi} S_{kl} \sum_{\substack{A,B \\ A\neq B}} Z_A Z_B$$

$$\cdot \sum_{i=1}^{n} \left[\sum_{j=1}^{m} f(u_i, v_j) w(v_j) \right] w(u_i) \ , \qquad (C.23)$$

wobei u_i und v_j Stützstellen in den Koordinaten u und v sind. n und m sind die Zahl der Stützstellen, und w ist der jeweilige Gewichtsfaktor.

Der Verlauf des Integranden ist in den Abbildungen 5, 6 und 7 angedeutet. Der Integrand ist symmetrisch in u und v, bzw. a und b. Schnitte mit konstantem u oder v ähneln in ihrem Verlauf einer Gaußfunktion. f beginnt am Ursprung mit der Steigung Null und verschwindet im Unendlichen der jeweiligen Koordinate. Die Werte für a, b und c in den Abbildungen 5 bis 7 sind typisch für das

Abbildung 5 Isometrische Darstellung der Funktion $f(u,v)$ (C.22) mit $\alpha=100.0$, $a=0.01$, $b=2.0$, $c=2.0$.

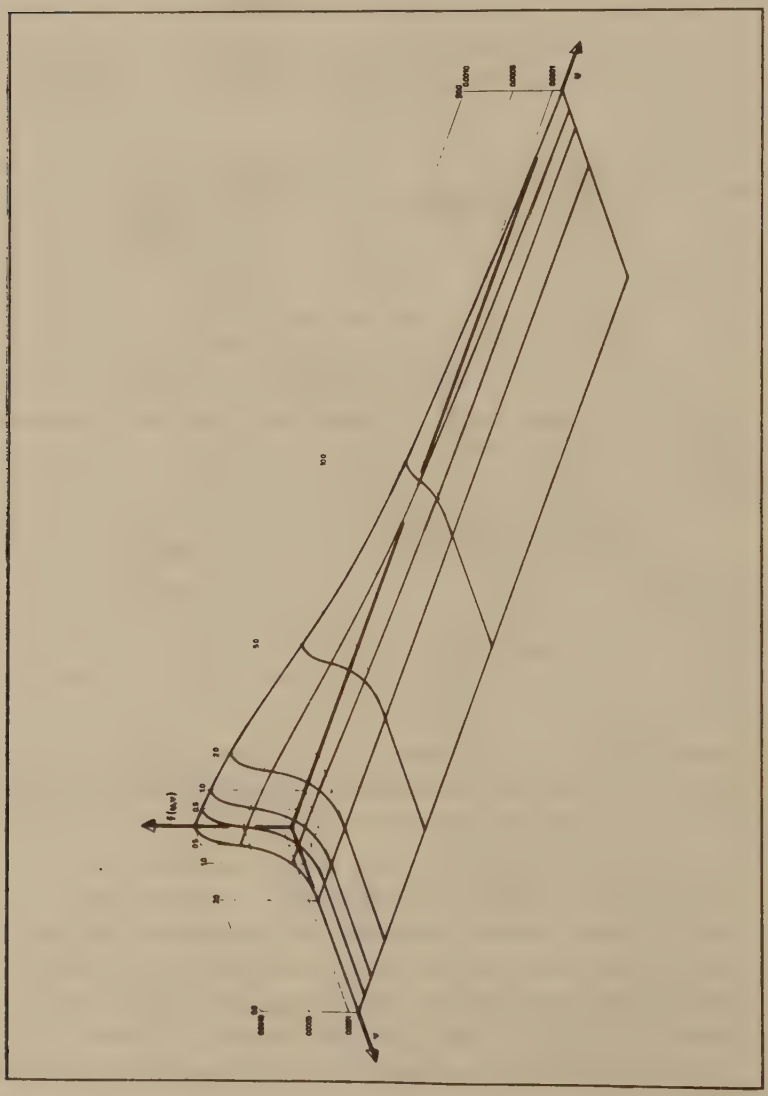


Abbildung 6 Isometrische Darstellung der Funktion $f(u,v)$ (C.22) mit $\alpha=1.0$, $a=0.01$, $b=2.0$, $c=2.0$.

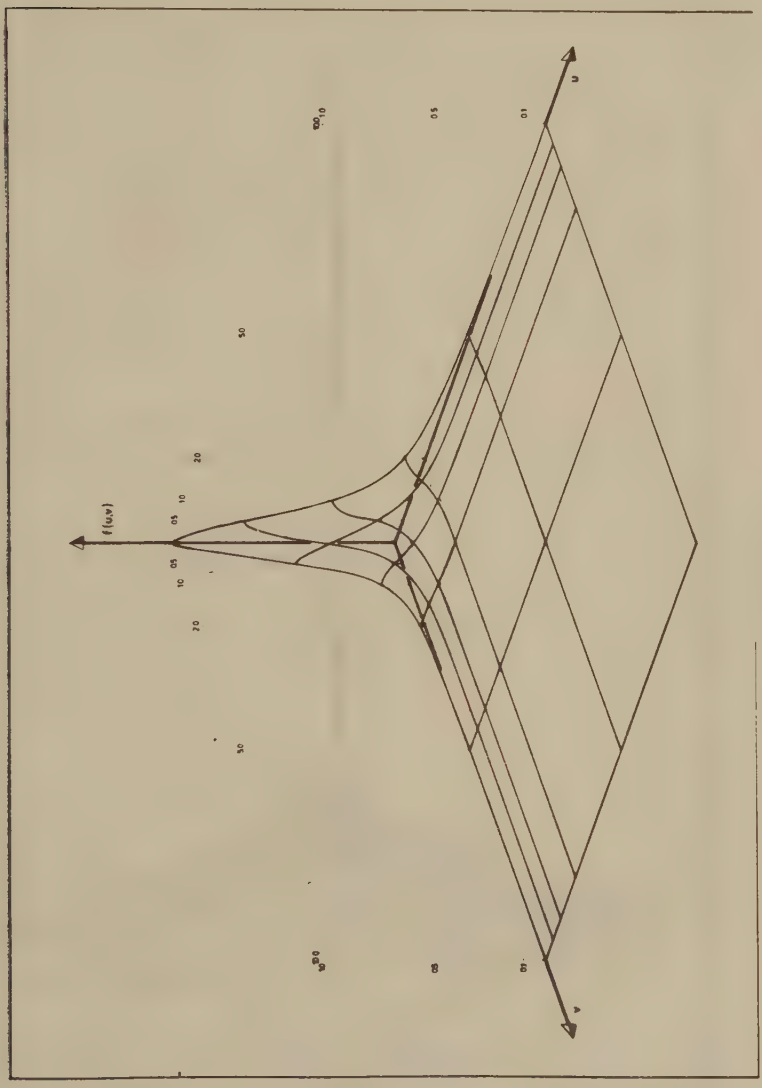
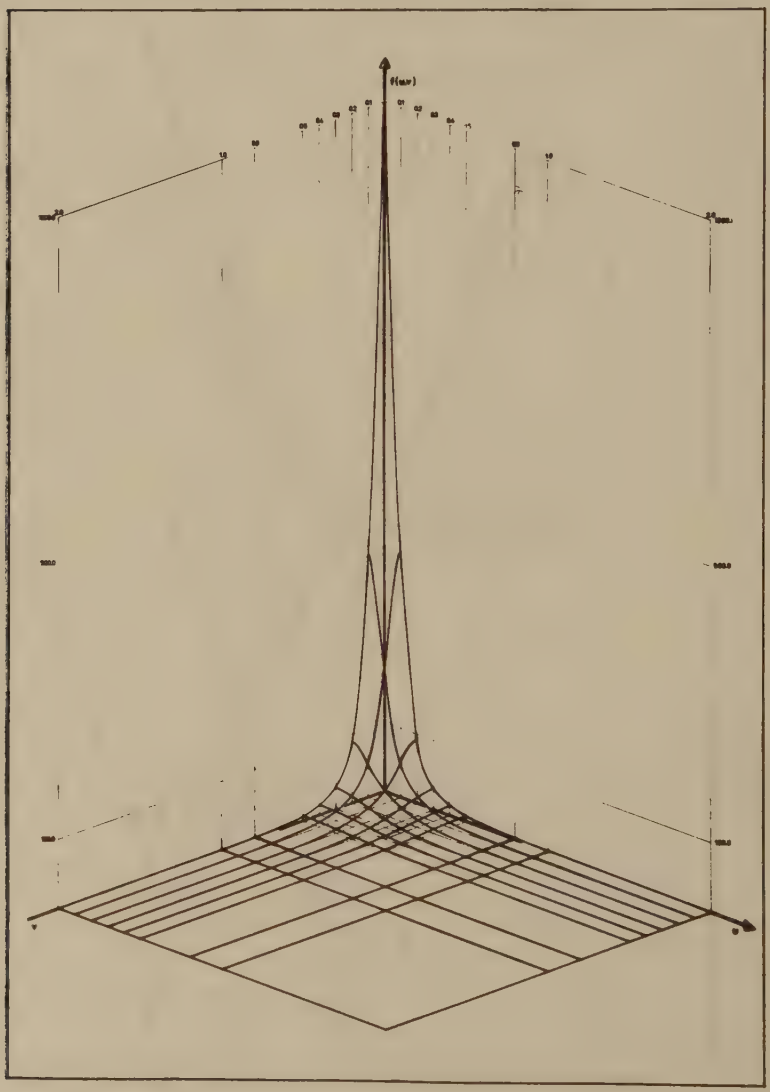


Abbildung 7 Isometrische Darstellung der Funktion f(u,v) (C.22) mit α=0.01, a=0.01, b=2.0, c=2.0 .



H_2^+-Molekül. Man sieht, daß $\alpha=\alpha_k+\alpha_l$ den Verlauf des Integranden stark beeinflußt.

Auch hier ist die Unterteilung der Integration für jede Koordinate in zwei Bereiche notwendig. Es werden jeweils 14 Stützstellen pro Koordinate im "peak"-Bereich genommen. Die Grenze dieses Bereichs ist festgelegt durch die Bedingung:

$$\frac{f(\begin{Bmatrix} u_{Grenz},0 \\ 0,v_{Grenz} \end{Bmatrix})}{f(0,0)} = \frac{1}{1000} .$$

u_{Grenz} und v_{Grenz} werden für die jeweiligen Werte von α, a, b und c mit dem Newtonschen Verfahren zur Nullstellenbestimmung ermittelt.

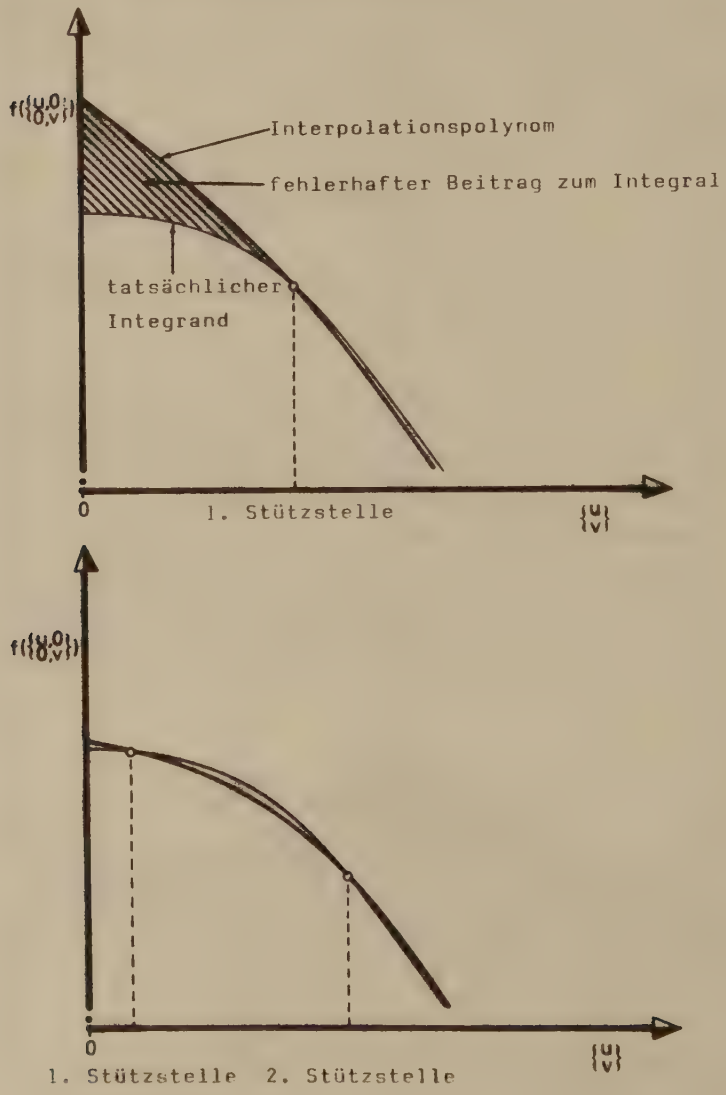
Die Wahl des "Schwerpunktes" für die Verteilung der Stützstellen im "peak"-Bereich ist um so kritischer, je größer α ist. In Abbildung 8 ist angedeutet, wie der Verlauf des Interpolationspolynoms durch die Anordnung der Stützstellen bestimmt wird. Man sieht, daß sich zu große Werte für das Integral ergeben können, wenn man nicht genügend Stützstellen in unmittelbarer Nähe des jeweiligen Koordinatenursprungs anordnet. Es hat sich als ausreichend erwiesen, den "Schwerpunkt" (S) so zulegen, daß

$$\frac{f(\begin{Bmatrix} u_S,0 \\ 0,v_S \end{Bmatrix})}{f(0,0)} = \frac{1}{1.001} .$$

Das jeweilige Restintervall von u_{Grenz}, bzw. v_{Grenz} bis ins Unendliche, wird mit weiteren 8 Stützstellen pro Koordinate abgedeckt. Der "Schwerpunkt" liegt im Restintervall an der Stelle

$$\begin{Bmatrix} u \\ v \end{Bmatrix}_{S_\infty} = 1.1 \times \begin{Bmatrix} u \\ v \end{Bmatrix}_{Grenz} .$$

Abbildung 8 Fehler bei der zweidimensionalen numerischen Integration der Matrixelemente von V^2 in Abhängigkeit von der Lage der Stützstaellen.



Testrechnungen am H_2^+-Molekül haben ergeben, daß die Zahl der Stützstellen im "peak"-Intervall Auswirkungen auf die Gesamtenergie von rund 10^{-6}a.u. (also von der Größenordnung der relativistischen Effekte) zeigt, wenn sie 10 oder noch weiger beträgt.

Mit der Zahl von $(14+8)^2=484$ Stützstellen ergibt sich auf dem Interdata 8/32-Computer (siehe Kap. IV, Abschn. 5) eine Rechenzeit von 0.6sec/Integral der Form (C.23) für ein zweiatomiges Molekül.

Zur Berechnung der Erwartungswerte von r^2 werden Integrale der Form

$$\langle \xi_k | x^2+y^2+z^2 | \xi_l \rangle = S_{kl}\left(\frac{3}{2\alpha}+\vec{F}^2\right) \qquad (C.24)$$

benötigt (vergl. C.7, C.9 und C.11).

Anhang D. Der Elektronenwechselwirkungsoperator in der Formulierung mit vierkomponentigen Spinoren

Im Hartree-Fock-Schema mit einfach besetzten Einelektronenfunktionen lautet der Operator der Elektronenwechselwirkung (vergl. 2.41, 2.42 und 2.44):

$$G = J-K \quad . \tag{D.1}$$

Die Definition von J als Integraloperator (2.44a) in einer Basis vierkomponentiger Spinoren ist (in a.u.):

$$J_j\varphi_i = \int \frac{\varphi_j^*(2)\varphi_j(2)}{r_{12}} d\tau_2 \varphi_i(1) \quad . \tag{D.2}$$

Der Integralkern ist die Dichte des Elektrons 2, gebildet mit dem Spinor φ_j. Da J ein Operator im Dirac-Raum ist, stellt $J_j\varphi_i$ einen vierkomponentigen Spinor dar. Führt man das Skalarprodukt im Integralkern aus, erhält man:

$$J_j\varphi_i = \int \frac{1}{r_{12}} \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \sum_{\tau=1}^{4} \varphi_j^{\tau *} \varphi_j^{\tau} d\tau_2 \varphi_i \quad . \tag{D.3}$$

Mit (2.46) erhält man, wenn man die Integration über die Ortskoordinaten ausführt, für das Element (ρ,k):

$$(J_j\varphi_i)_k^{\rho} = \sum_l \left[\sum_{\tau=1}^{4} \sum_m \sum_n t_{jm}^{\tau *} t_{jn}^{\tau} (kl|mn) \right] t_{il}^{\rho} \quad .$$

Da das Integraltape der $(kl|mn)$ auf $k \geq l \geq m \geq n$ beschränkt ist, wird als Dichte nur eine Dreiecksmatrix mit $m \geq n$ benötigt. Die Dichte muß deshalb in m und n symmetrisiert werden:

$$t_{jm}t_{jn} \longrightarrow \tfrac{1}{2}(t_{jm}t_{jn}+t_{jn}t_{jm}) \quad . \tag{D.4}$$

Löst man die Dichte nach Real- und Imaginärteil auf, dann sieht man, daß der (antisymmetrische) Imaginärteil verschwindet. Berücksichtigt man bei der Summation, daß m≥n, dann entfällt der Faktor 1/2 aus (D.4) für m>n und es bleibt:

$$(J_j\varphi_i)^\rho_k = \sum_l \Bigg[\sum_{\tau=1}^{4} \sum_{m \geq n} \sum_{} (t^{\tau re}_{jm} t^{\tau re}_{jn} + t^{\tau re}_{jn} t^{\tau re}_{jm} + t^{\tau im}_{jm} t^{\tau im}_{jn} + t^{\tau im}_{jn} t^{\tau im}_{jm})(1-\tfrac{1}{2}\delta_{mn})(kl|mn) \Bigg] t^\rho_{il} \quad . \qquad (D.5)$$

Der Ausdruck in eckigen Klammern ist das Element $\binom{\rho\rho}{kl}$ der Matrixdarstellung des Operators J_j.

Den Operator J aus (D.1) erhält man, wenn man in (D.5) mit j über alle besetzten Spinoren φ_j summiert.

Für den Austauschoperator (2.44b) gilt (mit a.u.):

$$K_j\varphi_i = \int \frac{\varphi^*_j(2)\varphi_i(2)}{r_{12}} d\tau_2 \varphi_j(1) \quad . \qquad (D.6)$$

Wie (D.2), so stellt auch (D.6) einen Spinor dar. Es ist:

$$K_j\varphi_i = \int \frac{1}{r_{12}} \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \sum_{\tau=1}^{4} \varphi^{\tau *}_j \varphi^\tau_i d\tau_2 \varphi_j \quad . \qquad (D.7)$$

Setzt man die Entwicklung (2.46) für die Spinoren ein und führt die Ortsintegration aus, dann erhält man für das Element (ρ,k) bei gleicher Indizierung wie in (D.3):

$$(K_j\varphi_i)^\rho_k = \sum_n \Bigg[\sum_{\sigma=1}^{4} \sum_m \sum_l t^{\sigma *}_{jm} t^\sigma_{il} (kn|ml) \Bigg] t^\rho_{jn} \quad .$$

Um den Ausdruck für die Dichte zu erhalten, werden die Koeffizienten umgeordnet:

$$(K_j\varphi_i)^\rho_k = \sum_{\sigma=1}^{4}\sum_{l}\left[\sum_{n}\sum_{m} t^\rho_{jn} t^{\sigma*}_{jm} (kn|ml)\right] t^\sigma_{il} \ .$$

Die Symmetrisierung der Dichte geschieht durch die Ersetzung:

$$t^\rho_{jn} t^{\sigma*}_{jm} (kn|ml) \qquad \frac{1}{2}\left\{\left[t^\rho_{jn} t^{\sigma*}_{jm} + t^\rho_{jm} t^{\sigma*}_{jn}\right]\frac{(kn|ml)+(km|nl)}{2}\right.$$
$$\left. + \left[t^\rho_{jn} t^{\sigma*}_{jm} - t^\rho_{jm} t^{\sigma*}_{jn}\right]\frac{(kn|ml)-(km|nl)}{2}\right\} . \qquad (D.8)$$

Es sei

$$\frac{(km|nl)+(kn|ml)}{2} = K^+ \qquad (D.9)$$

und

$$\frac{(km|nl)-(kn|ml)}{2} = K^- \ . \qquad (D.10)$$

Damit erhält man:

$$(K_j\varphi_i)^\rho_k = \frac{1}{2}\sum_{\sigma=1}^{4}\sum_{l}\left\{\sum_{n}\sum_{m}\left[(t^\rho_{jn} t^{\sigma*}_{jm} + t^\rho_{jm} t^{\sigma*}_{jn})K^+ \right.\right.$$
$$\left.\left. -(t^\rho_{jn} t^{\sigma*}_{jm} - t^\rho_{jm} t^{\sigma*}_{jn})K^-\right]\right\} t^\sigma_{il} \ ,$$

bzw. aufgelöst nach Real- und Imaginärteil für n≥m:

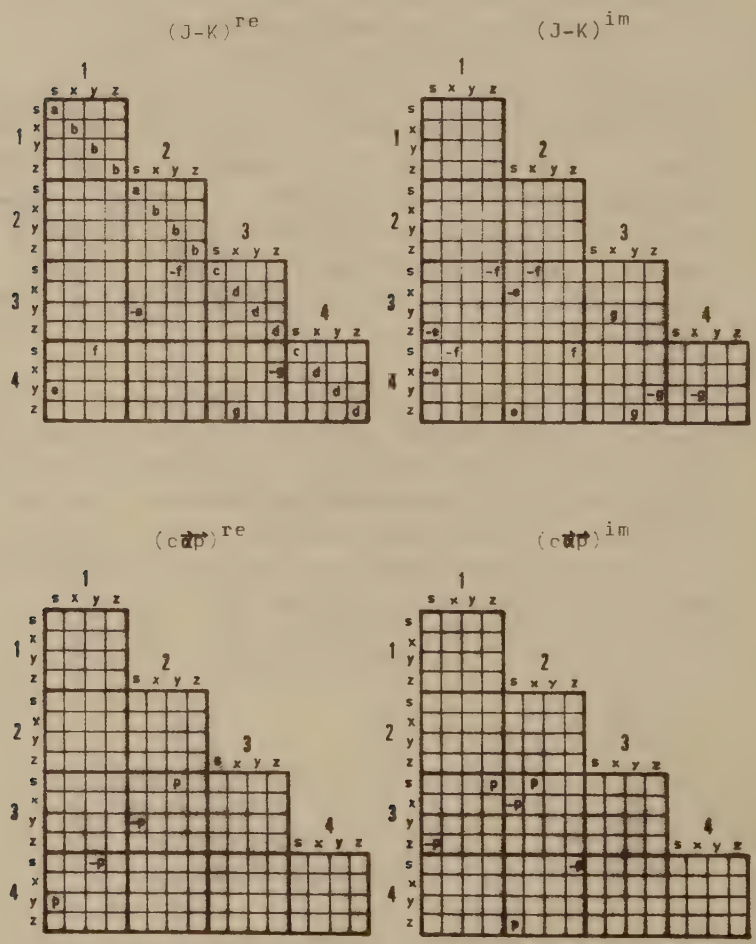
$$(K_j\varphi_i)^\rho_k = \sum_{\sigma=1}^{4}\sum_{l}\left\{\sum_{n\geq m}\sum (1-\tfrac{1}{2}\delta_{nm})\right.$$
$$\cdot\left[(t^{\rho re}_{jn} t^{\sigma re}_{jm} + t^{\rho re}_{jm} t^{\sigma re}_{jn} + t^{\rho im}_{jn} t^{\sigma im}_{jm} + t^{\rho im}_{jm} t^{\sigma im}_{jn})K^+\right.$$
$$-(t^{\rho re}_{jn} t^{\sigma re}_{jm} - t^{\rho re}_{jm} t^{\sigma re}_{jn} + t^{\rho im}_{jn} t^{\sigma im}_{jm} - t^{\rho im}_{jm} t^{\sigma im}_{jn})K^-$$
$$-i(t^{\rho re}_{jn} t^{\sigma im}_{jm} + t^{\rho re}_{jm} t^{\sigma im}_{jn} - t^{\rho im}_{jn} t^{\sigma re}_{jm} - t^{\rho im}_{jm} t^{\sigma re}_{jn})K^+$$
$$\left.\left.+i(t^{\rho re}_{jn} t^{\sigma im}_{jm} - t^{\rho re}_{jm} t^{\sigma im}_{jn} - t^{\rho im}_{jn} t^{\sigma re}_{jm} + t^{\rho im}_{jm} t^{\sigma re}_{jn})K^-\right]\right\} t_{il} \qquad (D.11)$$

Beim Aufbau dieses Operators im SCF-Teil des Programms zu dieser Arbeit (siehe Kap. IV, Abschn. 5) werden die Integralkombinationen K^+ und K^- von Dateien (Integral-Tapes) eingelesen, und für jeden Block $(\varrho\sigma)$ mit der entsprechenden Dichte zu $K^{\varrho\sigma}$ multipliziert.

Je nach der Struktur der beteiligten Spinoren φ_j sind eine Vielzahl von Blöcken $(\varrho\sigma)$ gleich Null. In Abbildung 8 ist der Operator J-K schematisch für das He-Atom in einer "Minimalbasis" aus einer s-Funktion und einem Satz p-Funktionen angegeben. Während der J-Operator nur zu den Diagonalblöcken (zusammen mit $K^{\varrho\varrho}$) beiträgt, stammen die Elemente der Nichtdiagonalblöcke ausschließlich von K.

Vergleicht man die Vorzeichen in den Blöcken, die große und kleine Komponenten verkoppeln, mit den entsprechenden Blöcken von $\vec{\alpha}\vec{p}$ (Abbildung 9), dann sieht man, daß identische Vorzeichenbeziehungen bestehen. Dies ist ein Zeichen dafür, daß der K-Operator $\vec{\alpha}$-artige Anteile enthält, die bei der Bildung von $[\beta,(J-K)]_+$ wegfallen (siehe Seite 52 und Kap. IV, Abschn. 4).

Abbildung 9 Schematische Darstellung der Matrizen von J-K und $c\vec{\alpha}\vec{p}$ beim He-Atom in einer (1/1)-Basis.



Gleiche Buchstaben stehen für gleiche Zahlenbeträge.

Anhang E. Verwendete Einheiten

In der vorliegenden Arbeit werden ausschließlich die sogenannten atomaren Einheiten /29/ verwendet. Die Einheit der Energie ist:

$$\begin{aligned} 1\,a.u.(Hartree) = \frac{me^4}{\hbar^2} &= 27.21165eV = 627.53kcal/mol \\ &= 2625.56kJ/mol \\ &= 6.579685\times10^{15}Hz \\ &= 2.194746\times10^{5}cm^{-1} \ , \end{aligned}$$

wobei m die Ruhemasse des Elektrons, e dessen Ladung und $\hbar$ das Plancksche Wirkungsquantum ist.

Die atomare Längeneinheit ist:

$$1\,a.u.(Bohr) = \frac{\hbar^2}{me^2} = 1a_o = 0.52917\mathring{A} = 0.52917\times10^{-10}m \ .$$

Da $\hbar$ die Dimension einer Wirkung (EnergiexZeit) hat, gilt für die atomare Zeiteinheit:

$$1 \text{ atomare Zeiteinheit} = \frac{\hbar^2}{me^4} \ .$$

Damit ergibt sich für die Einheit der Geschwindigkeit:

$$1 \text{ atomare Geschw.-Einheit} = \frac{1 \text{ atomare Längeneinheit}}{1 \text{ atomare Zeiteinheit}}$$

$$= \frac{e^2}{\hbar} = c\alpha \ .$$

α ist die Feinstrukturkonstante (2.21d). Die Lichtgeschwindigkeit c hat damit in atomaren Geschwindigkeitseinheiten den Wert:

$$c = \frac{1}{\alpha}a.u. = 137.036022\,1a.u.$$

Literaturverzeichnis

1 K.S. Pitzer, Acc. Chem. Res. 12, 271-276 (1980)

2 P. Pyykkö, J.P. Desclaux, Acc. Chem. Res. 12, 276-281 (1980)

3 E.H. Lieb, Rev. Mod. Phys. 48, 553-569 (1976)

4 J.P. Desclaux, Atomic Data and Nuclear Data Tables 12, 311-406 (1973)

5 S.B. Crampton, H.M. Goldenberg, N.F. Ramsey, Phys. Rev. Lett. 11, 328 (1963)

6 H.G. Kuhn, Atomic Spectra, Second Edition, Longman Group Ltd., London 1971

7 P.A. Vanden Bout, E. Aygun, V.J. Ehlers, T. Incesu, A. Saplakoglu, H.A. Shugart, Phys. Rev. 165, 89 (1968)

8 T. P. Das, Relativistic Quantum Mechanics of Electrons, Harper and Row, New York 1973

9 T. Ziegler, J.G. Snijders, E.J. Baerends, Chem. Phys. Lett. 75, 1-8 (1980)

10 S.K. Luke, G. Hunter, R.P. McEachran, M. Cohen, J. Chem. Phys. 50, 1644-1650 (1969)

11 P. Pyykkö, Adv. Quantum Chem. 11, 354-409 (1978)

12 P. Pyykkö, J.P. Desclaux, Chem. Phys. Lett. 42, 545-549 (1976)

13 K.S. Pitzer, J. Chem. Phys. 63, 1032 (1975)

14 N.C. Pyper, Chem. Phys. Lett. 73, 385-392 (1980)

15 W.G. Harter, C.W. Patterson, Phys. Rev. A19, 2277-2303 (1979)

16 C.H. Townes,A.L. Schawlow, Microwave Spectroscopy, McGraw-Hill Book Comp., New York 1955

17 J.D. Bjorken, S.D. Drell, Relativistische Quantenmechanik, Bibliographisches Institut, Mannheim 1966

18 M.H.L. Pryce, Proc. Roy. Soc. (London) A195, 62-81 (1948)

19 G. Breit, Phys. Rev. 34,553-573 (1929)

20 G. Breit, Phys. Rev. 39, 616-624 (1932)

21 Z.V. Charplyvy, Phys. Rev. 92, 1310 (1953)
22 G. Breit, Phys. Rev. 36, 383-397 (1930)
23 G. Araki, Proc. Phys. Math. Soc. Japan 19, 128-155 (1937)
24 K.S. Viswanathan, Proc. Indian Acad. Sci. A50, 1-18 (1959)
25 A.I. Achiser, W.B. Berestezki, Quantenelektrodynamik, Teubner Verlagsgesellschaft, Leipzig 1962
26 H.A. Bethe, E.E. Salpeter, Phys. Rev. 84, 1232 (1951)
27 G.P. Lepage, Phys. Rev. A16, 863-876 (1977)
28 D.K. Rai, J. Ladik, Int. J. Quantum Chem. 12, 925-935 (1977)
29 H.A. Bethe, E.E. Salpeter, Quantum Mechanics of One- and Two-Electron Atoms, Springer Verlag, Berlin 1957
30 E.M. Rose, Relativistische Elektronentheorie, Bibliographisches Institut, Mannheim 1971
31 L.D. Landau, E. Lifschitz, Lehrbuch der Theoretischen Physik (Band IV), 4. Auflage, Akademie-Verlag, Berlin 1980
32 R.E. Moss, Advanced Molecular Quantum Mechanics, Chapman and Hall, London 1973
33 L.L. Foldy, S.A. Wouthuysen, Phys. Rev. 78, 29-36 (1950)
34 Z.V. Charplyvy, Phys. Rev.. 91. 388-391 (1953)
35 T. Itoh, Rev. Mod. Phys. 37, 159-165 (1965)
36 A.M. Ermolaev, M. Jones, J. Phys. B6, 1-22 (1973)
37 R.G. Wilson, C.S. Sharma, J. Phys. B13, 3285-3295 (1980)
38 J. Detrich, Phys. Rev. A5, 2014-2027 (1972)
39 R.L. Matcha, J.Chem. Phys. 65, 1962-1965 (1976)
40 J.G. Snijders, E.J. Baerends, Mol. Phys. 36, 1789-1804 (1978)
41 J.G. Snijders, E.J. Baerends, P. Ros, Mol. Phys. 38,

1909-1929 (1979)

42 T. Ziegler, J.G. Snijders, E.J. Baerends, J.Chem. Phys. 74, 1271-1284 (1981)

43 B. Swirles, Proc. Roy. Soc. A152, 625-649 (1935)

44 M. Synek, Phys. Rev. A136, 1552-1560 (1964)

45 I.P. Grant, Adv. Phys. 19, 747-811 (1970)

46 C.A. Nicolaides, D.R. Beck in: Excited States in Quantum Chemistry, Nato Adv. Study Inst., Ser. C 46, 143-182, Reidel Publishing Comp., Dordrecht 1978

47 J.P. Desclaux, Int. J. Quantum Chem. 6, 25 (1972)

48 I.P. Grant, Comput. Phys. Commun. 5, 263 (1973)

49 J.P. Desclaux, Comput. Phys. Commun. 9, 31 (1975)

50 I.P. Grant, N.C. Pyper, J. Phys. B9, 761-774 (1976)

51 I.P. Grant, D.F.Mayers, N.C. Pyper,J. Phys. B9, 2777-2796 (1976)

52 S.J. Rose, N.C. Pyper, I.P. Grant, J.Phys.B11, 755-768 (1978)

53 O. Matsuoka, N. Suzuki, T. Aoyama, G. Malli, J. Chem. Phys. 73, 1320-1328 (1980)

54 T. Kagawa, Phys. Rev. A22, 2340-2354 (1980)

55 C.W. Mackrodt, Mol. Phys. 18, 697 (1970)

56 J.P. Desclaux, P. Pyykkö, Chem. Phys. Lett. 29, 534 (1974)

57 J.P. Desclaux, P. Pyykkö, Chem. Phys. Lett. 39, 300 (1976)

58 P. Pyykkö, J.P. Desclaux, Chem. Phys. Lett. 42, 545 (1976)

59 P. Pyykkö, J.P. Desclaux, Nature (London) 266, 336 (1977)

60 A. Rosen, D.E. Ellis, Chem. Phys. Lett. 27, 595 (1974)

61 A. Rosen, D.E. Ellis, J.Chem. Phys. 62, 3039 (1975)

62 A. Rosen, B. Fricke, Chem. Phys. Lett. 61, 75-78 (1979)

63 J. Oreg, G. Malli, J. Chem. Phys. 61, 4349-4356

(1974)

64 G. Malli, J. Oreg, J. Chem. Phys. 63, 830-841 (1975)

65 J. Oreg, G. Malli, J. Chem. Phys. 65, 1746-1754 (1976)

66 J. Oreg, G. Malli, J. Chem. Phys. 65, 1755-1763 (1976)

67 A. Rosen, Int. J. Quantum Chem. 13, 509-528 (1978)

68 P.I. Pavlik, S.M. Blinder, J. Chem. Phys. 46, 2749-2751 (1967)

69 G. Malli, J. Oreg, Chem. Phys. Lett. 69, 313-314 (1980)

70 T. Aoyama, H. Yamakawa, O. Matsuoka, J. Chem. Phys. 73, 1329-1333 (1980)

71 Y.K. Kim, Phys. Rev. 154, 17-39 (1967)

72 T. Kagawa, Phys. Rev. A12, 2245-2256 (1975)

73 F. Mark, H. Lischka, F. Rosicky, Chem. Phys. Lett. 71, 507-512 (1980)

74 F. Mark, F. Rosicky, Chem. Phys. Lett. 74, 562-567 (1980)

75 B. Müller, J. Rafelski, W. Greiner, Phys. Lett. 47B, 5-7 (1973)

76 B. Müller, W. Greiner, Z. Naturforsch. 31a, 1-30 (1976)

77 Y.S. Lee, W.C. Ermler, K.S. Pitzer, J. Chem. Phys. 67, 5861-5876 (1977)

78 P. Hafner, W.H.E. Schwarz, J. Phys. B11, 217-233 (1978)

79 P. Hafner, W.H.E. Schwarz, J. Phys. B11, 2975-2999 (1978)

80 P.J. Hay, W.R. Wadt, L.R. Kahn, F.W. Bobrowicz, J. Chem. Phys. 69, 984-997 (1978)

81 W.C. Ermler, Y.S. Lee, K.S. Pitzer, N.W. Winter, J. Chem. Phys. 69, 976-983 (1978)

82 Y.S. Lee, W.C. Ermler, K.S. Pitzer, A.D. McLean, J. Chem. Phys. 70, 288-298 (1979)

83 H. Basch, S. Topiol, J. Chem. Phys. 71, 802-814 (1979)
84 N.C. Pyper, Mol. Phys. 39, 1327-1358 (1980)
85 J. Sucher, Phys. Rev. A22, 348-362 (1980)
86 S.N. Datta, Chem. Phys. Lett. 74, 568-572 (1980)
87 J.P. Desclaux, P. Pyykkö, Chem. Phys. Lett. 76, 406-407 (1980)
88 H.P. Krosta, W. Kutzelnigg, in Vorbereitung
89 W.H.E. Schwarz, H. Wallmeier, in Vorbereitung
90 P. Hafner, J. Phys. B13, 3297-3308 (1980)
91 M. Esser, W. Butcher, W.H.E. Schwarz, Chem. Phys. Lett. 77, 359-364 (1981)
92 H. Preuss, Quantentheoretische Chemie, Bibliographisches Institut, Mannheim 1967
93 V.R. Saunders in: Computational Techniques in Quantum Chemistry and Molekular Physics, Nato Adv. Study Inst. Ser. C 15, 347-424, Reidel Publishing Comp., Dordrecht 1975
94 S. Huzinaga, J. Chem. Phys. 42, 1293-1302 (1965)
95 D.M. Bishop, J. Chem. Phys. 66, 3842-3843 (1977)
96 W. Kolos, L. Wolniewicz, J. Chem. Phys. 41, 3663-3673 (1964)
97 P.O. Löwdin, J. Mol. Spectry. 3, 46-66 (1959)
98 F. Driessler, R. Ahlrichs, Chem. Phys. lett. 23, 571 (1973)
99 I. Shavitt in: Methods in Computational Physics, Bd. 2 (Hrsg. B. Alder), Academic Press, New York 1963
99 L.J. Schaad, G.O. Morrell, J. Chem. Phys. 54, 1965-1967 (1971)
100 A.D. McLean, M. Yoshimine, IBM Journal, 203-204 (May 1965)

Lebenslauf

Holger Wallmeier,
geboren am 19. 7. 1952
in Wanne-Eickel, als Sohn des
Architekten Wilhelm Wallmeier und dessen
Ehefrau Hildegard, geb. Efler-Lendner.

Von 1959 bis 1963 Besuch der evangelischen Gustav-Adolf-Grundschule in Wanne-Eickel.

1963 Wechsel zum Jungengymnasium der Heimatstadt. Abitur am 15. 5. 1971.

Seit dem 29. 9. 1971 Studium der Chemie an der Ruhr-Universität Bochum. Abschluß des Hauptdiploms am 18. 8. 1976 mit einer Diplomarbeit bei Prof. Dr. W. Kutzelnigg über den "Einfluß von d-Orbitalen bei semipolaren Bindungen mit Sauerstoff der Elemente N, P, S, Cl und Ar."

Juli 1977 Beginn der Dissertation bei Prof. Dr. W. Kutzelnigg.